

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

HASSAN AZIMI-POUR

Première thèse

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 25 avril 1959 devant la commission d'examen

MM. PASCAL *Président.*

LAFFITTE..... } *Examineurs.*
BRUSSET..... }

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 4, p. 1 à 16 et n° 5, p. 17 à 53.

PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0004

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

HASSAN AZIMI-POUR

Première thèse

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 25 avril 1959 devant la commission d'examen

MM. PASCAL	<i>Président.</i>
LAFFITTE	} <i>Examineurs.</i>
BRUSSET	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 4, p. 1 à 16 et n° 5, p. 17 à 53.

—
PARIS

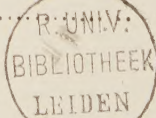
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	JOST	T	Physiologie comparée.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	SCHWARTZ.....	T	Calcul diff. et Intégr.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.).	MALAVARD.....	T	Aviation.
BARHABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	NORMANT.....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	BENARD	T	Chimie minérale.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	DUGUE	T	Statistiques mathém.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	SOULAINAC.....	T	Psychophysiologie.
WYART	T	Minéralogie.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théor. et appl.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	KIRHMANN.....	T	Théories chimiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	DESTRIAU.....	T	Physique (M.P.C.).
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	SALEM.....	T	Mathématiques génér.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	LELONG.....	T	Mathématiques génér.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DEVILLERS.....	T	Anat. et Histol. comp.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	EHRSMANN.....	T	Topologie algébrique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	PISOT.....	T	Calcul des Probabil.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).	E. ROCH.....	T	Géologie.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
WURMSER.....	T	Biol. physico-chimique.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigr.
RIVIÈRE.....	T	Géol. (S.P.C.N.).	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques génér.
GAUTHERET.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).	LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	RIZET.....	T	Génétique.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	M ^{me} TONNELAT.....	T	Phys. théor.
M. MOHAND.....	T	Enseignement de Physique.	DIXMIE.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOUDRAY.....	T	Chimie générale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	AIGRAIN.....	T	Électrotechnique.
DANJON.....	T	Astronomie.	BRUSSET.....	T	Chimie minérale.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	M. LÉVY.....	T	Physique théorique.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{me} CHAIX.....	T	Chimie biologique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	M ^{me} HUREL-PY.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	PIAUX.....	T	Chimie (M.P.C.).
GALLIEN.....	T	Embryologie.	BRUN.....	T	Méc. expér. des fluides.
EICHORN.....	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	LEDERER.....	T	Chimie des substances organiques naturelles.
DE CUGNAC.....	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).	M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématiques.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	M ^{me} LELONG.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	COITE.....	T	Physique (M.P.C.).
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	J. E. DUBOIS.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	LAMOTTE.....	T	Zoologie (E.N.S.).
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	LE ROLAND.....	T	Méc. des fluides.
QUELET.....	T	Chimie organique.	MICHEL ANDRÉ.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	OLMER.....	T	Energétique générale.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromolécul.	ROUAULT.....	T	Physique générale.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.	GAUTHIER.....	T	Méc. appliquée.
JUNG.....	T	Pétrographie.	BARCHIEWITZ.....	T	Chimie physique.
TRILLAT.....	T	Microscopie et Diffraction électronique.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	BUSER.....	T	Biologie ani. (P.C.B.).
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.	CAMUS.....	T	Biol. vég. (P.C.B.).
VASSY.....	T	Physique de l'atmosph.	CASTAING.....	T	Phys. générale.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.	CURIEN.....	T	Minéralogie et Cristall.
M. PRUVOST.....	T	Géologie.	MOYSE.....	T	Physiologie végétale.
AMIEL.....	T	Chimie générale.	NOIROT.....	T	Evolution des êtres organisés.
HOCART.....	T	Minéralogie.	PANNETIER.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).	POSSOMPES.....	T	Biologie ani. (P.C.B.).
COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	PULLMANN.....	T	Chimie théorique.
MAY.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	TEILLAC.....	T	Phys. nucléaire et Radioactivité.
CROQUET.....	T	Calcul diff. et Intégr.	TONNELAT.....	T	Biol. physicochimique.
FELDMANN.....	T	Biol. (P.C.B.).	VILLE.....	T	Econométrie.
			WILLEMART.....	T	Chimie (P.C.B.).
			DODÉ.....	T	Chimie.
			FREYMAN.....	T	Physique (S.P.C.N.).
			GUINOCHET.....	T	Biol. vég. (Orsay).
			ROLLET.....	T	Chimie (P.C.B.).
			M ^{lle} JOSIEN.....	T	Chimie (P.C.B.).
			CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
			ARNOULT.....	T	Physique (Orsay).
			CHAPPELLE.....	T	Phys. (P.C.B.).
			DELANGRE.....	T	Mathématiques (Orsay)
			DENY.....	T	Mathém. (Orsay).
			P. GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS.....	T	Géologie.

Secrétaire général..... C. MONIER.



A MON MAITRE M. HENRY BRUSSET
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE SCIENCES

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. Henry BRUSSET, professeur à la Sorbonne, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués dans l'accomplissement de mes recherches.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES ET SŒURS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

Hommages sincères.

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

SOMMAIRE

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS ASSOCIÉES

- I. — Aperçu historique du travail.
 - 1. Choix des substances étudiées.
 - 2. Méthodes utilisées pour la purification des corps.
- II. — Introduction.
 - 1. La loi de BEER-LAMBERT.
 - 2. Coefficient d'extinction moléculaire.
- III. — Appareillage.
 - 1. Appareillage et méthode.
 - 2. Séparation des bandes.
- IV. — Étude descriptive des spectres d'absorption et interprétation.
 - 1. Généralités.
 - 2. Description des spectres.
- V. — Résultats expérimentaux et calculs du coefficient d'activité.
 - 1. Introduction.
- VI. — Comparaison des valeurs spectroscopiques obtenues par nous-même avec celles citées dans la littérature pour différents alcools et phénols en solutions dans le tétrachlorure de carbone à 20° C.
- VII. — Constante d'équilibre-monomolécule $\rightleftharpoons$ polymolécule.

DEUXIÈME PARTIE.

- I. — Description de la méthode statique.
 - 1. Système générateur de vide.
 - 2. Remplissage des ampoules.
 - 3. Mise en place du manomètre.
 - 4. Lecture des pressions dans le thermostat à parois transparentes.
- II. — Mesures thermodynamiques.
 - 1. Système métacrésol-tétrachlorure de carbone.
 - 2. Précision des mesures.
 - 3. Mesures et corrections.
- III. — Exposé bibliographique des méthodes de calculs des coefficients d'activité.
 - 1. Établissement de la relation de DUHEM-MARGULES.
 - 2. Méthode de PRIGOGINE. Résolution par les développements limités.
 - 3. Méthode de BOISSONNAS.
 - 4. Méthode utilisée par BONO.

Critique.

 - 1. Influence de la précision aux faibles concentrations.
 - 2. Influence du choix de l'échelle d'intégration.
- IV. — Résultats des expériences.
 - Système métacrésol-tétrachlorure de carbone.
 - Système métacrésol-cyclohexane.
 - Système métacrésol-sulfure de carbone.

Comparaison des résultats thermodynamiques et spectroscopiques.

Interprétation des résultats et conclusions.

Bibliographie.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS ASSOCIÉES

I. APERÇU HISTORIQUE ET OBJET DU TRAVAIL

Une bibliographie complète et détaillée de la spectroscopie dans l'infrarouge a fait l'objet d'un ouvrage important dû à J. LECOMTE (1). R. CARDINAUD (2) a groupé la bibliographie complète de la liaison hydrogène.

Aussi notre bibliographie personnelle ne porte que sur des articles intéressant directement l'étude particulière que nous allons entreprendre.

De nombreux auteurs, depuis une vingtaine d'années, ont poursuivi et développé les travaux de GORDY et NIELSON (3) qui ont, parmi les premiers, étudié le déplacement de la bande d'absorption due au groupement OH dans l'infrarouge.

Ces auteurs ont étudié la bande hydroxyle OH dans le fondamental qui paraît vers $3,00\ \mu$ pour les solvants benzène, dioxane, éther éthylique, éther acétique, bromobenzène et nitrobenzène. Ils ont remarqué que pour les solutions de tous ces solvants, la bande OH se déplace vers $2,96\ \mu$.

Le phénomène d'association dû à la liaison OH a été étudié aussi par ERRERA et SACK (4) dans de nombreux systèmes comprenant surtout les alcools et le phénol en solution dans l'eau, la pyridine, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le dioxane. Les résultats sont donnés sous la forme de courbe de transmission. Dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, l'association est expliquée par la formation de complexes entre les molécules du phénol. Dans le cas de la pyridine, il y a formation de combinaisons entre le solvant et le phénol. La température n'a aucune influence sur ces combinaisons (pyridine et phénol) tandis que l'association disparaît lorsque la température augmente.

DAVIS (5) a utilisé l'absorption dans l'infrarouge pour comparer les deux systèmes alcool méthylé et phénol.

MECKE (6) a rassemblé dans un article les diverses données sur le système phénol-tétrachlorure de carbone et il compare les résultats des différentes méthodes.

Une des méthodes est celle de la mesure des poids moléculaires moyens $\bar{M}$ de mélange de polymères à l'aide des méthodes de détermination des poids moléculaires des solutions :

$$f = \frac{\bar{M}}{M_1} \quad [1]$$

M_1 : poids moléculaire du composant associé.

Mais le domaine de mesure des poids moléculaires est souvent limité à certaines températures (point de fusion, point d'ébullition, etc.).

Par contre la méthode des mesures infrarouges n'est pas limitée par la température, elle est fondée sur l'apparition de deux bandes d'absorption dues au groupe OH (libre et associé), dans des solutions de concentrations molaires suffisantes. Ces bandes sont observées aussi bien dans la région de la vibration fondamentale que pour les harmoniques. L'intensité de la première bande croît avec la concentration décroissante et la température croissante, tandis que décroît l'intensité de la seconde bande qui est plus large. La bande large est attribuée au groupe hydroxyle lié par pont hydrogène dans des molécules polymères qui tendent à disparaître si la température croît, du fait de l'agitation thermique.

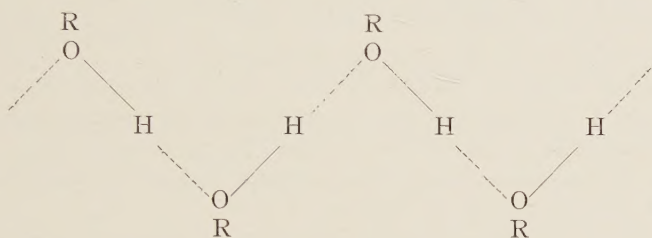
Le coefficient d'activité α des monomolécules est donné par :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_\infty} \quad [2]$$

ε_c : coefficient d'extinction à la concentration c ;

ε_∞ : coefficient d'extinction à dilution infinie.

MECKE a étudié le phénol à la température de 20° C, pour le domaine de concentration 0,05 jusqu'à 5 moles/l, ainsi que le phénol pur. Il pense que pour les phénols l'association polymérique conduit à des molécules en chaîne de forme suivante :



Mais alors il reste en bout de chaîne des groupes OH qui sont perturbés par la présence d'une liaison hydrogène, reliant l'oxygène du dernier groupe OH et l'hydrogène de l'avant-dernière molécule de la chaîne.

MECKE attribue au groupe OH final une bande d'absorption intermoléculaire située entre la bande large et la bande étroite. Ceci a aussi été indiqué par FOX, MARTIN (7) et OSWALD (8). Dans tous les systèmes de phénol dans différents solvants, comme l'indique MECKE, la bande OH montre l'existence de fortes interactions entre les molécules de phénol et celles du solvant, surtout si ces dernières sont acceptrices.

La fréquence de l'absorption, la forme de la bande, aussi bien que le moment dipolaire de la molécule dépendent du solvant.

COGGESHALL et SAIER (9) ont étudié dans l'infrarouge des systèmes de phénol et d'alcool, ainsi que des composés stériquement empêchés tels que le pyrol, butyl, benzyl et acétyl alcool. Ces auteurs constatent une association polymérique, ils donnent deux constantes d'équilibre de l'association, une pour la dissociation des complexes formés de deux molécules phénoliques et une pour la dissociation des complexes d'ordres plus élevés.

PRIGOGINE (10) et ses collaborateurs ont publié une série de travaux montrant que la plus grande part des écarts que présentent les solutions d'alcools et de solvants neutres aux lois de RAOULT peuvent être mises sur le compte de complexes intermoléculaires en équilibre entre eux.

SMITH et CREITZ (11) étudient l'association de onze alcools par la spectrographie infrarouge et établissent la présence probable de bimolécules dissymétriques, dont la fréquence de vibration vers 2,8₆ μ (vibration fondamentale) est intermédiaire entre celle à 2,7₆ μ des monomères et celle à 2,9₄ μ des polymères en cycles fermés.

Nous citerons aussi les études de MASAMISHI TSUBOI (12) qui a étudié des systèmes ternaires (phénol-alcool méthylique) (pyridine, dioxane, anisol, acétone) (tétrachlorure de carbone). Il a aussi étudié par des mesures d'intensité d'absorption dans l'infrarouge, l'énergie de dissociation des liaisons hydrogène intermoléculaires OH...O et OH...N. Aussi HIROSHI TSUBOMURA a étudié phénol, cyclohexane, acétone et chlorocyclohexane.

P. BARCHEWITZ (14) a étudié la bande d'absorption correspondant au groupe OH entre 8,9₃ μ (1100 cm⁻¹) et 7,0₂ μ (1400 cm⁻¹). Le phénol pur et ses solutions concentrées dans le tétrachlorure

de carbone, donnent deux bandes relativement larges dans les régions respectives de $7,30 \mu$ (1370 cm^{-1}) et $8,10 \mu$ (1230 cm^{-1}).

LUTTKE, MARSEN (15) ont étudié les spectres d'absorptions, dans l'infrarouge, des solutions de phénol dans sept solvants différents. Cette étude avait pour but de voir la stabilité de la liaison hydrogène ; elle est stable d'après les auteurs si l'accepteur de proton présente un dipôle libre.

PASSÉRINI (16) a étudié l'influence de la température sur le spectre d'absorption dans l'ultraviolet entre 2400 et 3000 Å , en se limitant aux basses températures.

HUET, PHILIPPE, BONO (17) montrent que deux sortes de configurations peuvent être attendues dans les solutions associées $f_A/f_B > 0$ ou $f_A/f_B < 0$ suivant que le solvant est actif (dioxane, pyridine) ou neutre (tétrachlorure de carbone).

BONO (18) a étudié les solutions de divers phénols et phénols substitués dans le tétrachlorure de carbone. Il a établi que leur structure est conforme à celle d'une solution idéalement associée et a montré l'intérêt de la contribution de l'entropie de mélange.

ENS et MURRAY (19) ont étudié les spectres d'absorption de différents alcools dans l'infrarouge. Ils ont étudié la vibration de la bande OH dans la région de la première harmonique pour le méthanol, l'éthanol, l'isobutanol et le 2-octanol. Les données obtenues dans chaque cas étaient utilisées pour calculer le nombre de monomères formant un polymère de degré (n) et la constante d'équilibre K pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

D'une manière générale, l'objet du présent travail est de s'inscrire dans la ligne de ces recherches. Toutefois, nous ne nous limiterons pas à une seule température et nous étudierons l'influence de la température sur l'association.

Ceci permettra de calculer, d'une part, la chaleur d'association à partir de la variation de la constante d'association et, d'autre part, les différentes fonctions d'excès (h_e et s_e) à partir de la dérivée de l'énergie libre de GIBBS par rapport à la température.

1. Choix des substances étudiées.

Nous avons été amené à nous intéresser à un certain nombre de système en thermodynamique. L'un de ces systèmes a été aussi fait en spectroscopie. D'une manière générale, la composition du système binaire est la suivante : un phénol (métacrésol) constituant (A) et un solvant (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et cyclohexane) constituant (B). Le constituant A est une substance associée par liaison hydrogène, par suite de la présence du groupement hydroxyle OH.

La préoccupation qui nous a guidé dans le choix du constituant A a été de pouvoir disposer d'une substance à l'état liquide à la température ambiante. C'est pourquoi nous avons préféré travailler sur le métacrésol (le méthaméthyl-phénol), dont le point de fusion est de 11°C , plutôt que sur le phénol lui-même. Mais nous n'avons pas pu étudier spectroscopiquement des solutions de concentration supérieure à 6 moles/l à cause de la bande polymoléculaire qui masque entièrement la bande des monomolécules. Pour obtenir un spectre plus clair et bien résolu dans le deuxième harmonique, il est nécessaire d'utiliser de très faibles épaisseurs de solutions (1 mm), ce qui n'a pas été réalisable au laboratoire.

MECKE (20), en étudiant la structure de quelques mélanges binaires avec le phénol, se trouve gêné d'une part dans ses calculs des grandeurs thermodynamiques d'excès, lesquels nécessitent entre autres la connaissance d'une chaleur latente de fusion, d'autre part dans l'étude expérimentale des phénomènes ; les déterminations deviennent en effet impossibles quand une phase solide apparaît, ce qui se produit pour une concentration donnée du constituant A à la température de l'expérience.

La suite de nos travaux a parfaitement confirmé le bien fondé et la commodité du choix du métacrésol comme constituant A : nous avons l'avantage d'une substance liquide.

Au point de vue thermodynamique, nous étudions les solutions de métacrésol avec les trois solvants suivants : tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et cyclohexane.

Le tétrachlorure de carbone est étudié aussi au point de vue spectroscopique en solution avec le métacrésol.

D'autre part, nous avons fait varier la température et nous avons opéré à 10, 20, 30, 40° C.

2. Méthodes utilisées pour la purification des corps.

La purification s'obtient par distillation fractionnée.

Les produits que nous avons utilisés sont des produits *Prolabo R. P.* pour nos mesures spectroscopiques et thermodynamiques.

Nous les avons distillés dans une colonne de douze plateaux théoriques ; seul le cœur du distillat est utilisé.

Dans le tableau suivant nous présentons quelques caractéristiques physiques de ces produits.

NOM DU PRODUIT	POINT D'ÉBULLITION (° C)	INDICE DE RÉFRACTION	DENSITÉ (20° C)
Tétrachlorure de carbone	76,7	1,4604 (20° C)	1,5940
Sulfure de carbone.....	46,22	1,6919 (15° C)	1,2631
Cyclohexane	80,80	1,4262 (20° C)	0,7783
Métacrésol.....	202,2	1,5432 (15° C)	

II. INTRODUCTION

Dans le spectre d'absorption infrarouge donné par des substances hydroxylées en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous distinguons un bande fine due au groupement OH non associé et une bande très large d'association ; il est possible de calculer la proportion de monomolécules présentes dans ces substances en postulant que la loi de BEER-LAMBERT s'applique au groupe hydroxyle non associé.

1. La loi de Beer-Lambert.

La détermination spectroscopique de degré d'association se base sur l'application de la loi Beer-Lambert. Son expression est :

$$I = I_0 \exp (-K_A C_A l) \quad [3]$$

Dans cette formule :

I : l'intensité du faisceau ayant traversé la solution ;

I_0 : l'intensité du faisceau incident ;

C_A : concentration globale de la solution en moles/l ;

l : épaisseur de couche absorbante en centimètres ;

K_A : coefficient d'absorption.

$$K_A = \left(\frac{I}{C_A l} \right) \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad [4]$$

Si dans la formule [4] nous changeons $\log_e$ par $\log_{10}$, cela revient à diviser K par 2,3 : nous introduisons ainsi une nouvelle constante ε_∞ qui sera appelée le coefficient d'extinction molaire :

$$\varepsilon_v = \left(\frac{1}{C_A l} \right) \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad [5]$$

L'expression $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ représente par définition la densité optique D :

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad [6]$$

d'où, en transformant la relation [5] :

$$D = \varepsilon_v C_A l$$

Nous voyons que la densité optique est proportionnelle à la concentration des systèmes oscillants à la fréquence envisagée. La densité optique est mesurée au maximum d'absorption de la bande des monomoléculaires. Soit ε_{max} le coefficient d'extinction molaire pour la longueur d'onde correspondant à ce maximum.

Si nous admettons qu'aux concentrations très faibles ($C_A \rightarrow 0$) il ne subsiste que des monomolécules, nous pourrions extrapoler ε_{max} à concentration nulle en hydroxyle et obtenir un terme désigné par ε_∞ , qui représente l'extinction molaire à dilution infinie.

Soit D la densité optique d'une solution contenant C_A moles/l de substance hydroxylée associée :

$$D = \varepsilon_{max} C_A l \quad [7]$$

Or un certain nombre de ces molécules sont associées et seules les monomolécules absorbent à la fréquence ν de la bande étudiée. Soit C_{A_1} leur nombre et α le rapport du nombre de monomolécules au nombre total de molécules :

$$\alpha = \frac{C_{A_1}}{C_A} \quad [8]$$

Si l'on admet que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée et que le coefficient d'extinction molaire des monomolécules est ε_∞ plusieurs auteurs l'ont admis en particulier PRIGOGINE (21) — nous avons :

$$D = \varepsilon_\infty C_{A_1} l \quad [9]$$

Nous avons donc :

$$\varepsilon_\infty C_{A_1} l = \varepsilon_{max} C_A l \quad [10]$$

$$\frac{C_{A_1}}{C_A} = \frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_\infty} = \alpha \quad [11]$$

Cette relation nous permet donc à toute concentration de déterminer le coefficient α . En effet, il ne faut pas se contenter de prendre la densité optique pour la seule longueur d'onde correspondant au maximum, mais il faut tenir compte des longueurs d'onde voisines et de la forme de la bande.

L'élément le plus significatif pour le coefficient d'extinction maximal est l'intégrale de l'absorption. Soit :

$$A = \int K d\nu \quad [12]$$

$$A = 2,3 \int \varepsilon d\nu \quad [13]$$

A : aire de la bande d'absorption.

L'intégration doit être obtenue pour la bande entière, c'est-à-dire : $-\infty$ à $+\infty$; en pratique ces limites d'intégration sont déterminées pour le recouvrement de deux bandes voisines.

En admettant que :

$$\frac{A}{f\varepsilon_{max}} = \text{Cte} \quad [14]$$

f : demi-largeur de la bande en cm^{-1} .

2. Coefficient d'extinction moléculaire.

a. Introduction. Objet : influence de l'association sur l'extinction moléculaire.

But :

Cette influence est recherchée en vue de préciser l'influence des distances intra-atomiques et interatomiques sur la fréquence de vibration des oscillateurs dans l'infrarouge et d'en déterminer par la suite les effets thermodynamiques.

Nous voulons savoir à partir de quelles valeurs les distances interatomiques ou intra-atomiques influent sur la fréquence de vibration ou l'activité thermodynamique.

Nous allons essayer d'établir une classification des différentes théories actuelles de l'extinction moléculaire.

C'est l'objet de la deuxième partie de nos recherches bibliographiques, dont nous donnons les résultats en adoptant le plan suivant : considérations générales et première conclusion, exposé des formules utilisées par la suite.

b. Résultats de la documentation actuelle.

La documentation a été faite dans les *Chemical abstracts*, depuis l'année 1907 jusqu'à 1958 inclus.

Nous n'avons trouvé que peu de publications qui se rapportent directement à l'extinction molaire (22) (23) (24).

c. Théories actuelles.

Dans l'infrarouge, les spectres d'absorption des liquides sont des spectres de bandes. L'intensité d'absorption par l'intégrale :

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} K_{\nu} d\nu \quad [15]$$

étendue à toute la bande.

K : coefficient d'absorption à la fréquence considérée.

La détermination du coefficient d'absorption présente un intérêt particulier du fait qu'il tient compte de l'intensité d'absorption propre de l'oscillateur.

La loi de BEER permet de calculer le coefficient d'extinction molaire :

$$I = I_0 \log_{10} e^{-\varepsilon C_A} \quad [16]$$

(Les significations des différents termes ont été données au début de ce chapitre.)

Cette loi n'est pas toujours suivie d'une manière rigoureuse et les exceptions à cette loi ont donné lieu à d'intéressants travaux (25).

Pour les composés organiques, l'étude du coefficient d'extinction au maximum d'absorption a permis d'établir dans quelques cas des relations intéressantes.

V. HENRI (26), dans ses études de photochimie, a pu constater que dans une série homologue, le coefficient d'extinction varie d'une manière continue. Il propose d'admettre que chaque groupement moléculaire susceptible d'osciller peut avoir un coefficient d'extinction propre.

L'additivité de l'absorption dans le cas des alcools a été prouvée pour la bande proche de $3\ 400\ \text{\AA}$ (22).

Le professeur BONINO (27) fait une étude sur un certain nombre d'alcools primaires et secondaires. Il fait quelques constitutions chimiques et approfondit les variations du coefficient d'extinction molaire en fonction des groupements oscillants. Il s'efforce d'obtenir des relations entre ϵ , C_A , l et le nombre d'hydroxyles ainsi qu'entre ϵ , C_A , l et le nombre d'oscillateurs (C-H).

SCHAEFER et MATOSI (28) donnent une forme mathématique aux observations et aux mesures de BONINO et déduisent la loi suivante :

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 + C \log \frac{n_2}{n_1} \quad [17]$$

où n_2 et n_1 représentent le nombre d'atomes d'hydrogène liés au carbone qui constituent la molécule des deux homologues considérés.

ϵ_1 et ϵ_2 sont les coefficients d'extinction molaire au maximum d'absorption.

C'est une constante variable d'un groupe de substances à un autre.

Le tableau suivant donne les valeurs de la constante C pour quelques séries homologues pour la fréquence (C-H) suivant la loi de BONINO-SCHAEFER-MATOSI (28) :

Hydrocarbures saturés :	46,0
Hydrocarbures non saturés :	22,6
Alcools :	14,27
Cétones :	6,15

Il semble que ces constantes ne soient valables que pour la bande $3,4\ \mu$ spécifique de la vibration (C-H) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad [18]$$

Maria FRÉRI (11) et le Dr ANZI (29) ont essayé d'appliquer ces lois aux acides aliphatiques dans le proche infrarouge.

Mais cela n'est plus possible : les coefficients d'extinction molaire trouvés semblent davantage en relation avec le caractère des groupes terminaux COOH et CH₃ qu'avec le nombre d'atomes de carbone du reste de la molécule.

On peut expliquer, comme l'a montré FRÉRI (22), les différentes intensités des bandes, par exemple :

Quand l'oscillation de la liaison l'emporte, les courbes sont plus intenses parce que les molécules sont dimères et que le nombre des oscillateurs est plus élevé ;

Quand l'oscillation rotationnelle de la molécule l'emporte, les bandes sont plus faibles par suite de l'empêchement stérique de la libre rotation.

La position des bandes confirme ces vues.

D'après les travaux de WENIGER (30), on constate que les maximums d'absorption de butyrique sont déplacés vers les fortes longueurs d'ondes, ce qui est une conséquence de l'existence d'une liaison hydrogène particulièrement énergétique.

Il est à prévoir qu'avec l'augmentation de la masse moléculaire la valeur de ϵ se rapproche d'une limite, alors que l'allure de l'augmentation nous semblait exponentielle. Ces considérations attirent l'attention sur l'influence de la chaîne aliphatique et montrent que le calcul du coefficient d'extinction peut suggérer d'utiles considérations au sujet de l'encombrement stérique de la molécule et de l'influence qu'a le radical sur le groupement fonctionnel.

III. APPAREILLAGE

1. Appareillage et méthode.

Nous avons utilisé deux spectrophotomètres à simple faisceau.

a. Appareil Beckmann D. U.

Cet appareil à prisme couvre le domaine de l'ultraviolet au proche infrarouge.

Nous utilisons cet appareil dans la région du second harmonique de la bande de vibration de l'hydroxyle phénolique voisine de $0,97 \mu$. Dans ce domaine, la réponse du récepteur est encore bonne et le pouvoir séparateur de l'appareil est alors de 10 à 20 cm^{-1} .

Muni d'une fente réglable, l'appareil permet des déterminations au maximum de sensibilité.

b. Appareil Turck à réseau.

Le réseau comporte six cents traits par millimètre, ce qui permet de couvrir en une exploration un domaine spectral de $0,6$ à $0,7 \mu$ environ compris entre $0,8$ et 2μ , soit :

1 ^{re} gamme :	$0,79$ à $1,49 \mu$
2 ^e gamme :	$1,30$ à $1,93 \mu$
3 ^e gamme :	$1,67$ à $2,24 \mu$

Le pouvoir de résolution de cet appareil est de l'ordre de 2 à 4 cm^{-1} dans la région de la vibration de la bande OH dans le second harmonique.

c. Justification de la méthode opératoire.

Nous avons étudié la vibration moléculaire de l'hydroxyle dans la région du second harmonique. En effet, il convient d'attirer l'attention sur les avantages des mesures dans cette région.

D'une part on constate que l'intensité des bandes de vibrations des polymolécules est très faible par rapport à la vibration fondamentale, donc les erreurs sur la densité optique de l'absorption des monomolécules se trouvent considérablement diminuées. De plus, l'étalement des longueurs d'ondes du deuxième harmonique permet, pour un pouvoir séparateur donné, une meilleure séparation des bandes que dans le cas de la vibration fondamentale.

Néanmoins, les intensités observées dans le deuxième harmonique sont faibles et il n'est pas toujours possible de réaliser des densités optiques comprises entre $0,1$ et $0,7$ (31). Ceci a une influence directe sur la précision.

Il faut donc utiliser des cuves d'épaisseur convenable afin d'obtenir des densités optiques comprises dans ces limites avec une bonne précision.

d. Description du système thermostatique.

L'ensemble thermostatique que nous avons employé permet d'obtenir, dans la gamme des températures que nous utilisons (de 15 à 40°C), une précision voisine du $\frac{1}{10}$ de degré centésimal.

Une soufflerie envoie, dans l'enceinte contenant les cuves, de l'air sec chauffé sur une résistance électrique dont le courant d'alimentation est réglé par un rhéostat et un thermomètre à contact.

L'air est continuellement recyclé ce qui facilite le desséchage.

La température a une influence importante, comme nous allons le montrer, sur l'association et il est nécessaire de pouvoir effectuer les mesures dans des conditions définies et reproductibles.

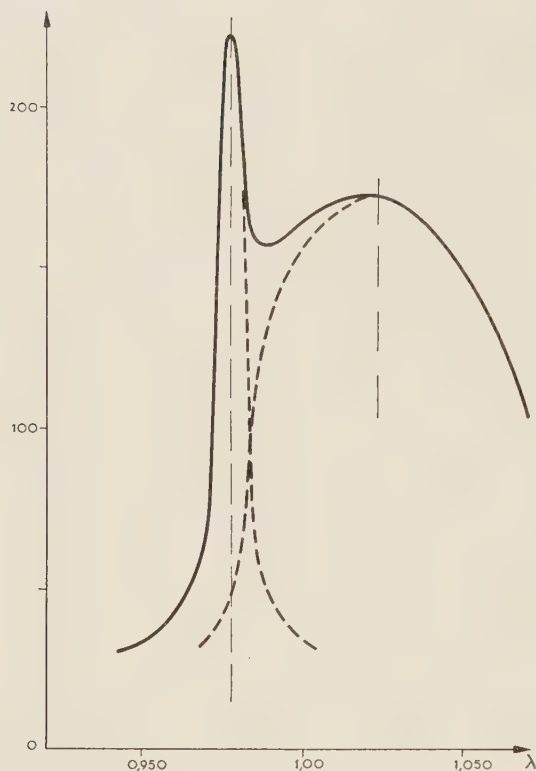


FIG. 1. — Séparation des bandes.

2. Séparation des bandes.

Aux fortes concentrations en crésol, les bandes polymoléculaires masquent la bande des monomolécules.

Nous avons effectué une séparation graphique selon la méthode de FOX et MARTIN (32), mais néanmoins les valeurs du rapport $\alpha = \frac{\epsilon_{max}}{\epsilon_{\infty}}$ sont

peu sûres dès que la concentration en crésol atteint 4 moles/l, précisément à cause de l'imprécision très lourde qui pèse sur les valeurs obtenues par séparation graphique (fig. 1).

Les calculs ont été conduits d'une manière simple en ce sens que, au lieu d'envisager l'intégrale de l'absorption, nous nous sommes borné à mesurer uniquement la hauteur des bandes (mesure de ϵ_{max}).

Cette méthode est d'autant plus justifiée que, pour toute une série de formes de bandes d'absorption simple, on trouve que la demi-largeur de la bande f est constante.

Si l'on assimile la bande à un triangle et si f est constant, l'aire A est proportionnelle à la hauteur; les deux méthodes sont donc équilibrées (33) :

$$\frac{A}{f \epsilon_{max}} = \text{constant}$$

IV. ÉTUDE DESCRIPTIVE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET INTERPRÉTATION

1. Généralités.

Le spectre d'absorption du métacrésol dans le tétrachlorure de carbone a été obtenu dans la région du second harmonique de la vibration de valence de l'hydroxyle vers $0,97 \mu$ à différentes températures.

On observe que les bandes d'absorption de l'hydroxyle OH se modifient de façon caractéristique à concentration croissante en crésol.

A faible concentration apparaît une bande fine et intense vers $0,97 \mu$. Lorsque la concentration croît, apparaît une large bande d'absorption vers 1μ (fig. 2).

Ces constatations ont déjà été faites par un grand nombre de chercheurs (34) (35) (36) (37) dans le fondamental et les deux harmoniques. Elles montrent que la vibration OH est puissamment influencée par les molécules voisines et constitue une preuve directe de ce que l'association se fait par l'intermédiaire de ce groupe (38). De plus, le dédoublement de la bande OH prouve que l'interaction des dipôles de crésols entre dans la classe des dipôles faibles, puisque, aux deux valeurs de la fréquence de vibration, doivent correspondre deux valeurs de l'interaction moléculaire (39).

Au contraire, dans le cas des dipôles forts, il faudra s'attendre à un déplacement continu de la bande avec la concentration (40).

2. Description des spectres.

a. Influence de la concentration.

1) Solutions très diluées :

On trouve une bande fine et intense centrée sur $0,96_8 \mu$ qu'on attribue à l'hydroxyle libre (41).

2) Solutions de concentrations moyennes :

Une bande large très étalée apparaît quand la concentration augmente ; elle présente deux maximums centrés sur $0,99_5$ et $1,01_3 \mu$. Certains auteurs (42) (43) (44) l'ont remarqué avec le phénol.

Quand la concentration augmente, la bande centrée $0,99_5 \mu$ croît beaucoup plus rapidement que celle de l'hydroxyle libre et que celle voisine de $1,01_3 \mu$.

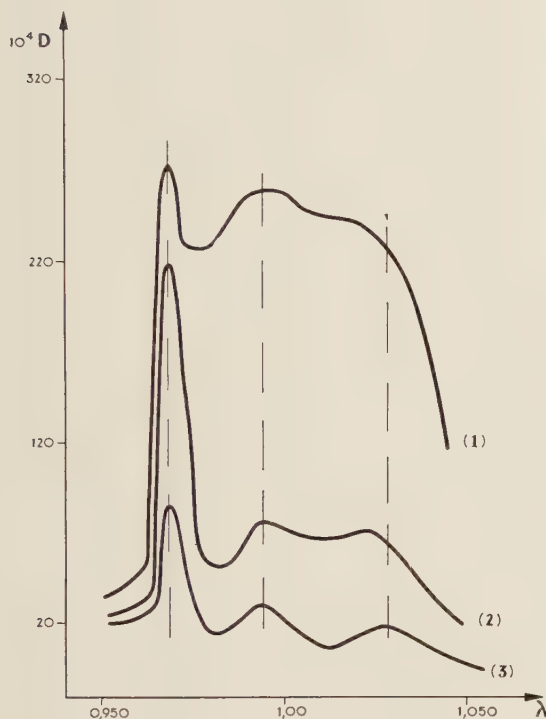


FIG. 2. — Métacrésol-tétrachlorure de carbone.
Isotherme 20°C .

1. $4,25_2$ moles/l
2. $0,91_5$ mole/l
3. $0,08_4$ mole/l

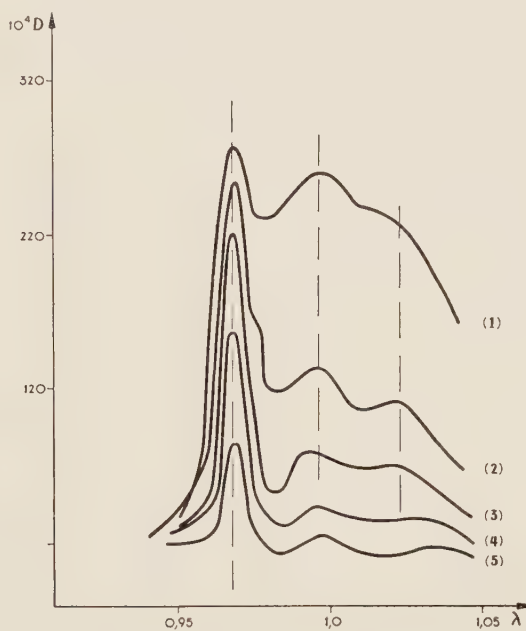


FIG. 3. — Métacrésol-tétrachlorure de carbone.
Isotherme $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

1. $4,25_2$ moles/l
2. $1,57_8$ mole/l
3. $0,91_5$ mole/l
4. $0,24_7$ mole/l
5. $0,06_4$ mole/l

3) Solutions très concentrées :

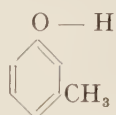
La bande $0,99_5 \mu$ se trouve jusqu'au corps pur.

La bande monomoléculaire tend à disparaître totalement et la bande $1,01_3 \mu$ est très affaiblie en comparaison de la bande centrée sur $0,99_5 \mu$ qui demeure pratiquement seule (fig. 3).

Nous pouvons expliquer ces phénomènes en considérant différents arrangements structuraux possibles dans les solutions, en nous inspirant des schémas donnés par SMITH et CREITZ (41).

a) *Monomolécules.*

Il leur correspond la bande de l'hydroxyle libre $0,96_8 \mu$:



b) *Bimolécules.*

Plusieurs schémas sont possibles selon que l'atome engagé dans le complexe d'association est l'oxygène ou l'hydrogène :

Il est possible d'imaginer que cette bimolécule s'arrange d'une manière selon la figure 4 ou d'une manière dissymétrique selon la figure 5.

Dans le second cas, les deux hydroxyles jouent un rôle différent. Nous voyons, figure 5, que la configuration envisagée avec un hydroxyle terminal est celle qui se rencontre dans les figures formées par un plus ou moins grand nombre de particules.

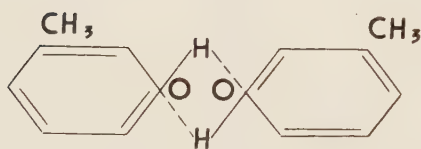


FIG. 4.

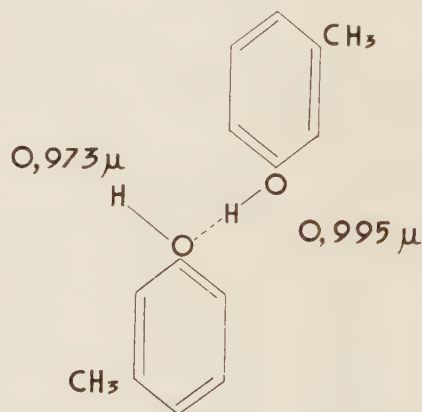


FIG. 5.

Dans la figure 5, l'hydroxyle en bout de chaîne doit pratiquement vibrer comme un hydroxyle libre ; aussi nous lui attribuons la bande $0,97_3 \mu$. Il semble que cette bande soit celle attribuée par SMITH et CREITZ (41) aux hydroxyles terminaux vers $2,76 \mu$ dans la région fondamentale ; elle correspond à une perturbation de l'hydrogène hydroxylique par l'oxygène d'un groupe hydroxyle. Le peu d'intensité de cette bande semble indiquer un faible pourcentage de bimolécules dissymétriques (fig. 5).

PRIGOGINE (42) a remarqué le même phénomène avec l'alcool éthylique et il a calculé que le pourcentage de molécules dissymétriques est toujours inférieur à 5 %. On peut attribuer à la bande $0,99_5 \mu$ deux types de perturbations (fig. 4 et 5). Il est donc normal, du fait de la multiplicité des perturbations possibles, d'obtenir une accentuation du recouvrement et de l'étalement de la bande.

c) *Polymolécules.*

La largeur normale de la bande dite d'association comparée à la finesse de la vibration de valence OH libre a attiré notre attention. Il est possible de penser que le grand nombre de perturbations possibles entraîne un étalement et un empiètement de la bande. Suivant une explication

récente (44), l'élargissement de la bande d'association tiendrait à des combinaisons des vibrations de basse fréquence avec la vibration OH : figure 6.

b. Influence de la température.

Nous avons étudié les spectres des solutions de métacrésol dans le tétrachlorure de carbone à 15, 20, 25, 30, 35, 40° C et nous avons représenté sur les figures 7 et 8 ces spectres pour quelques concentrations (en fait nous avons étudié plusieurs concentrations, mais, pour la clarté des figures, nous n'avons fait figurer que trois concentrations ; nous reviendrons plus loin sur les résultats de nos mesures).

L'examen de ces spectres nous montre que, lorsque la température s'élève :

1) La bande des monomolécules à $0,96_8 \mu$ devient plus importante ;

2) La bande polymoléculaire est moins importante ; nous remarquons que la bande située à $1,01_3 \mu$ décroît beaucoup plus que celle située à $0,99_5 \mu$.

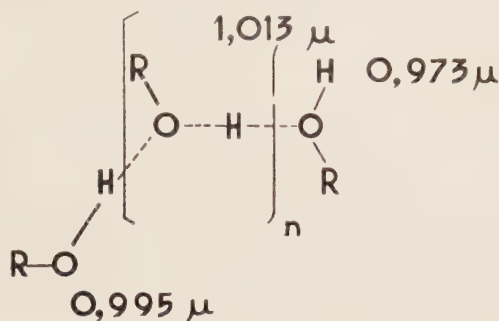


FIG. 6. — Métacrésol-tétrachlorure de carbone.

1. 4,25 moles/l
2. 0,91 mole/l
3. 0,08 mole/l

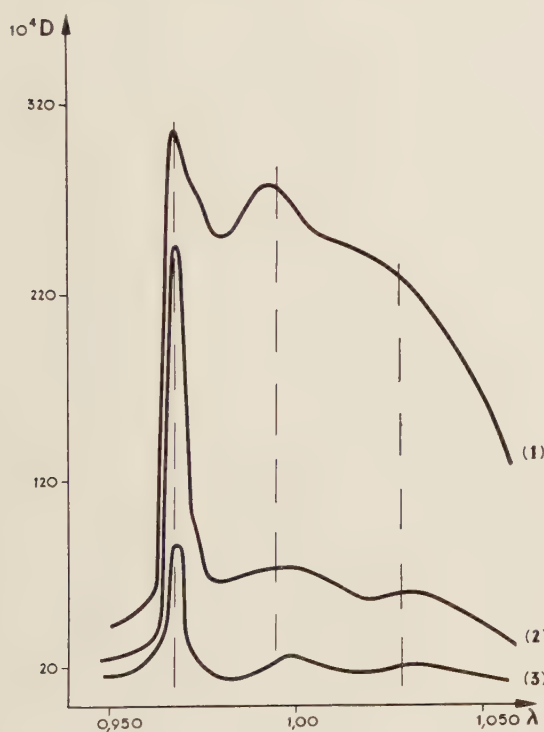


FIG. 7. — Métacrésol-tétrachlorure de carbone.
Isotherme $30 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

1. 4,25₂ moles/l
2. 0,91₅ mole/l
3. 0,08₄ mole/l

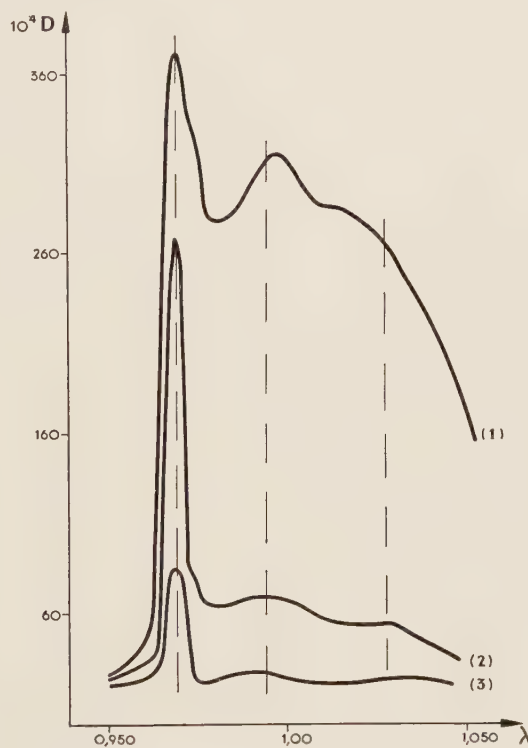


FIG. 8. — Métacrésol-tétrachlorure de carbone.
Isotherme $40 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

1. 4,25₂ moles/l
2. 0,91₅ mole/l
3. 0,08₄ mole/l

En conclusion, nous pouvons dire que :

L'augmentation de la température joue donc le même rôle que la dilution ; elles ont pour effet de diminuer l'association.

V. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET CALCULS DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

1. Introduction.

Nous avons étudié le système métacrésol-tétrachlorure de carbone à différentes températures avec deux appareils Beckmann D. U. et Turck.

A partir des valeurs obtenues nous avons calculé le coefficient d'activité du système à différentes températures.

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats sous la forme de tableaux.

C_A : concentration en moles/l ;

ε_{max} : coefficient d'extinction molaire maximal ;

α : coefficient d'activité $\alpha = \frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_{\infty}}$;

ε_{∞} : coefficient d'extinction molaire pour une solution de concentration nulle en métacrésol.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 15° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀	0,00 ₀ $\pm$ 0,00 ₀	0,00 ₀ $\pm$ 0,00 ₀	1,01 ₅ $\pm$ 0,10 ₀	1,00 ₀
0,061 ₇	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,83 ₀ $\pm$ 0,08 ₃	0,81 ₇ $\pm$ 0,16 ₁
0,082 ₀	0,06 ₃ $\pm$ 0,00 ₆	0,06 ₃ $\pm$ 0,00 ₆	0,76 ₈ $\pm$ 0,07 ₆	0,75 ₆ $\pm$ 0,15 ₀
0,247 ₀	0,11 ₅ $\pm$ 0,00 ₈	0,11 ₅ $\pm$ 0,00 ₈	0,46 ₅ $\pm$ 0,03 ₂	0,45 ₈ $\pm$ 0,07 ₀
0,600 ₉	0,15 ₈ $\pm$ 0,01 ₀	0,15 ₈ $\pm$ 0,01 ₀	0,26 ₂ $\pm$ 0,02 ₀	0,25 ₈ $\pm$ 0,02 ₀
0,758 ₀	0,15 ₈ $\pm$ 0,00 ₇	0,15 ₈ $\pm$ 0,00 ₇	0,20 ₈ $\pm$ 0,01 ₀	0,20 ₄ $\pm$ 0,02 ₀
0,915 ₀	0,17 ₄ $\pm$ 0,00 ₈	0,17 ₄ $\pm$ 0,00 ₈	0,19 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,18 ₇ $\pm$ 0,02 ₀
1,578 ₆	0,19 ₄ $\pm$ 0,01 ₀	0,19 ₄ $\pm$ 0,01 ₀	0,12 ₃ $\pm$ 0,00 ₆	0,12 ₁ $\pm$ 0,01 ₀
3,603 ₇	0,21 ₁ $\pm$ 0,01 ₁	0,20 ₁ $\pm$ 0,01 ₀	0,05 ₆ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₅ $\pm$ 0,00 ₅
4,251 ₉	0,20 ₇ $\pm$ 0,01 ₀	0,18 ₇ $\pm$ 0,01 ₀	0,04 ₄ $\pm$ 0,00 ₅	0,04 ₃ $\pm$ 0,00 ₄
5,732 ₀	0,21 ₁ $\pm$ 0,01 ₁	0,19 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,03 ₄ $\pm$ 0,00 ₄	0,03 ₄ $\pm$ 0,00 ₃
9,547 ₀	0,26 ₇ $\pm$ 0,01 ₃	0,24 ₂ $\pm$ 0,01 ₂	0,02 ₅ $\pm$ 0,00 ₃	0,02 ₄ $\pm$ 0,00 ₂

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀			1,01 ₅ $\pm$ 0,10 ₁	100 ₀
0,061 ₇	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,83 ₂ $\pm$ 0,08 ₃	0,81 ₉ $\pm$ 0,00 ₅
0,082 ₀	0,06 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,06 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,76 ₈ $\pm$ 0,07 ₆	0,75 ₆ $\pm$ 0,15 ₁
0,247 ₀	0,12 ₄ $\pm$ 0,00 ₉	0,12 ₄ $\pm$ 0,00 ₉	0,50 ₂ $\pm$ 0,03 ₅	0,49 ₂ $\pm$ 0,07 ₃
0,600 ₉	0,16 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,16 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,24 ₇ $\pm$ 0,01 ₇	0,26 ₉ $\pm$ 0,04 ₀
0,758 ₀	0,17 ₀ $\pm$ 0,00 ₈	0,17 ₀ $\pm$ 0,00 ₈	0,22 ₄ $\pm$ 0,01 ₁	0,22 ₀ $\pm$ 0,02 ₀
0,915 ₀	0,18 ₅ $\pm$ 0,00 ₉	0,18 ₅ $\pm$ 0,00 ₉	0,20 ₂ $\pm$ 0,01 ₀	0,19 ₉ $\pm$ 0,02 ₀
1,578 ₀	0,21 ₉ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₁ $\pm$ 0,01 ₀	0,13 ₃ $\pm$ 0,00 ₆	0,13 ₁ $\pm$ 0,01 ₃
3,603 ₇	0,21 ₉ $\pm$ 0,01 ₁	0,20 ₉ $\pm$ 0,01 ₀	0,05 ₈ $\pm$ 0,00 ₃	0,05 ₇ $\pm$ 0,00 ₆
4,251 ₉	0,21 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,19 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,04 ₆ $\pm$ 0,00 ₂	0,04 ₅ $\pm$ 0,00 ₅
5,732 ₀	0,22 ₉ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₃ $\pm$ 0,01 ₀	0,03 ₇ $\pm$ 0,00 ₂	0,03 ₆ $\pm$ 0,00 ₄
9,547 ₀	0,27 ₃ $\pm$ 0,01 ₃	0,24 ₅ $\pm$ 0,01 ₂	0,02 ₆ $\pm$ 0,00 ₂	0,02 ₆ $\pm$ 0,00 ₃

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 25° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀			1,01 ₅ $\pm$ 0,10 ₁	1,00 ₀
0,061 ₇	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,82 ₄ $\pm$ 0,08 ₄	0,82 ₉ $\pm$ 0,16 ₆
0,082 ₀	0,06 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,06 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,79 ₂ $\pm$ 0,07 ₉	0,78 ₀ $\pm$ 0,15 ₆
0,247 ₀	0,13 ₀ $\pm$ 0,00 ₉	0,13 ₀ $\pm$ 0,00 ₉	0,52 ₅ $\pm$ 0,03 ₅	0,51 ₈ $\pm$ 0,07 ₃
0,600 ₉	0,17 ₆ $\pm$ 0,01 ₂	0,17 ₆ $\pm$ 0,01 ₂	0,29 ₂ $\pm$ 0,02 ₀	0,28 ₇ $\pm$ 0,04 ₀
0,758 ₀	0,19 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,19 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,25 ₀ $\pm$ 0,01 ₂	0,24 ₆ $\pm$ 0,02 ₄
0,915 ₀	0,20 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,20 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,22 ₂ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₈ $\pm$ 0,02 ₂
1,578 ₀	0,21 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₂ $\pm$ 0,01 ₁	0,13 ₄ $\pm$ 0,00 ₆	0,13 ₂ $\pm$ 0,01 ₃
3,603 ₇	0,22 ₇ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,05 ₉ $\pm$ 0,00 ₃	0,05 ₈ $\pm$ 0,00 ₅
4,251 ₉	0,22 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₂ $\pm$ 0,01 ₁	0,05 ₀ $\pm$ 0,00 ₂	0,05 ₀ $\pm$ 0,00 ₅
5,732 ₀	0,23 ₁ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,03 ₇ $\pm$ 0,00 ₂	0,03 ₇ $\pm$ 0,00 ₄
9,547 ₀	0,27 ₄ $\pm$ 0,01 ₃	0,24 ₈ $\pm$ 0,01 ₂	0,02 ₆ $\pm$ 0,00 ₃	0,02 ₆ $\pm$ 0,00 ₃

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 30° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀			1,01 ₅ $\pm$ 0,10 ₁	1,00 ₀
0,061 ₇	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₂ $\pm$ 0,00 ₅	0,84 ₂ $\pm$ 0,08 ₄	0,82 ₉ $\pm$ 0,16 ₆
0,082 ₀	0,06 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,05 ₅ $\pm$ 0,00 ₆	0,79 ₂ $\pm$ 0,07 ₉	0,78 ₀ $\pm$ 0,15 ₆
0,247 ₀	0,13 ₈ $\pm$ 0,00 ₉	0,13 ₈ $\pm$ 0,00 ₉	0,55 ₈ $\pm$ 0,03 ₉	0,54 ₉ $\pm$ 0,07 ₇
0,600 ₉	0,19 ₁ $\pm$ 0,01 ₃	0,19 ₁ $\pm$ 0,01 ₃	0,31 ₇ $\pm$ 0,02 ₁	0,31 ₂ $\pm$ 0,04 ₃
0,758 ₀	0,19 ₇ $\pm$ 0,01 ₀	0,19 ₇ $\pm$ 0,01 ₀	0,25 ₉ $\pm$ 0,01 ₂	0,25 ₅ $\pm$ 0,02 ₅
0,915 ₀	0,21 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,21 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,22 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,22 ₅ $\pm$ 0,02 ₂
1,578 ₀	0,22 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₉ $\pm$ 0,01 ₁	0,13 ₉ $\pm$ 0,00 ₇	0,13 ₆ $\pm$ 0,01 ₃
3,603 ₇	0,23 ₈ $\pm$ 0,01 ₁	0,22 ₃ $\pm$ 0,01 ₁	0,06 ₂ $\pm$ 0,00 ₃	0,06 ₁ $\pm$ 0,00 ₆
4,251 ₉	0,22 ₂ $\pm$ 0,01 ₁	0,21 ₂ $\pm$ 0,01 ₁	0,05 ₀ $\pm$ 0,00 ₂	0,04 ₉ $\pm$ 0,00 ₅
5,732 ₀	0,24 ₃ $\pm$ 0,01 ₂	0,22 ₉ $\pm$ 0,01 ₂	0,04 ₀ $\pm$ 0,00 ₂	0,03 ₉ $\pm$ 0,00 ₄
9,547 ₀	0,28 ₃ $\pm$ 0,01 ₄	0,25 ₇ $\pm$ 0,00 ₃	0,02 ₇ $\pm$ 0,00 ₁	0,02 ₇ $\pm$ 0,00 ₃

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 35° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀			1,01 ₅ $\pm$ 0,10 ₁	1,00 ₀
0,061 ₇	0,05 ₃ $\pm$ 0,00 ₅	0,05 ₃ $\pm$ 0,00 ₅	0,85 ₈ $\pm$ 0,16 ₈	0,84 ₂ $\pm$ 0,16 ₈
0,082 ₀	0,06 ₆ $\pm$ 0,00 ₆	0,06 ₆ $\pm$ 0,00 ₆	0,79 ₂ $\pm$ 0,07 ₉	0,78 ₀ $\pm$ 0,15 ₆
0,247 ₀	0,14 ₃ $\pm$ 0,00 ₉	0,14 ₃ $\pm$ 0,00 ₉	0,57 ₈ $\pm$ 0,03 ₃	0,56 ₉ $\pm$ 0,07 ₈
0,600 ₉	0,20 ₈ $\pm$ 0,01 ₄	0,20 ₈ $\pm$ 0,01 ₄	0,34 ₆ $\pm$ 0,02 ₃	0,34 ₀ $\pm$ 0,04 ₇
0,758 ₀	0,20 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,20 ₅ $\pm$ 0,01 ₀	0,27 ₀ $\pm$ 0,01 ₈	0,26 ₆ $\pm$ 0,02 ₆
0,915 ₀	0,21 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,21 ₀ $\pm$ 0,01 ₀	0,22 ₉ $\pm$ 0,01 ₁	0,22 ₅ $\pm$ 0,02 ₂
1,578 ₀	0,24 ₅ $\pm$ 0,01 ₂	0,24 ₀ $\pm$ 0,01 ₂	0,15 ₂ $\pm$ 0,00 ₇	0,14 ₉ $\pm$ 0,01 ₅
3,603 ₇	0,26 ₁ $\pm$ 0,01 ₃	0,24 ₅ $\pm$ 0,01 ₂	0,06 ₈ $\pm$ 0,00 ₃	0,06 ₆ $\pm$ 0,00 ₆
4,251 ₉	0,26 ₁ $\pm$ 0,01 ₃	0,25 ₅ $\pm$ 0,01 ₂	0,06 ₀ $\pm$ 0,00 ₃	0,05 ₉ $\pm$ 0,00 ₆
5,732 ₀	0,26 ₉ $\pm$ 0,01 ₃	0,24 ₆ $\pm$ 0,01 ₂	0,04 ₃ $\pm$ 0,00 ₂	0,04 ₃ $\pm$ 0,00 ₄
9,547 ₀	0,29 ₃ $\pm$ 0,01 ₅	0,26 ₆ $\pm$ 0,01 ₃	0,02 ₈ $\pm$ 0,00 ₁	0,02 ₈ $\pm$ 0,00 ₃

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 40° C (BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	D brute	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀			1,01 ₅ ± 0,10 ₁	1,00 ₀
0,061 ₇	0,05 ₃ ± 0,00 ₅	0,05 ₃ ± 0,00 ₅	0,85 ₈ ± 0,08 ₆	0,84 ₅ ± 0,16 ₈
0,084 ₀	0,06 ₆ ± 0,00 ₆	0,06 ₆ ± 0,00 ₆	0,79 ₂ ± 0,07 ₉	0,78 ₀ ± 0,15 ₆
0,247 ₀	0,14 ₄ ± 0,00 ₉	0,14 ₄ ± 0,00 ₉	0,58 ₂ ± 0,04 ₀	0,57 ₃ ± 0,07 ₉
0,600 ₉	0,21 ₀ ± 0,01 ₄	0,21 ₀ ± 0,01 ₄	0,38 ₂ ± 0,02 ₉	0,37 ₆ ± 0,05 ₁
0,758 ₀	0,22 ₅ ± 0,01 ₁	0,22 ₅ ± 0,01 ₀	0,29 ₈ ± 0,01 ₅	0,29 ₁ ± 0,02 ₉
0,915 ₀	0,23 ₃ ± 0,01 ₁	0,23 ₃ ± 0,01 ₁	0,25 ₄ ± 0,01 ₂	0,25 ₀ ± 0,02 ₅
1,578 ₀	0,25 ₀ ± 0,01 ₂	0,24 ₆ ± 0,01 ₂	0,15 ₅ ± 0,00 ₈	0,15 ₃ ± 0,01 ₅
3,603 ₇	0,30 ₂ ± 0,01 ₅	0,28 ₈ ± 0,01 ₄	0,08 ₀ ± 0,00 ₄	0,07 ₈ ± 0,00 ₇
4,251 ₉	0,27 ₂ ± 0,01 ₃	0,26 ₃ ± 0,01 ₃	0,06 ₂ ± 0,00 ₃	0,06 ₁ ± 0,00 ₆
5,732 ₀	0,29 ₇ ± 0,01 ₅	0,27 ₅ ± 0,01 ₄	0,04 ₈ ± 0,00 ₂	0,04 ₇ ± 0,00 ₅
9,547 ₀	0,30 ₇ ± 0,01 ₅	0,28 ₈ ± 0,01 ₄	0,02 ₉ ± 0,00 ₁	0,02 ₉ ± 0,00 ₃

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C (TURCK).

D brute	$C_A = \text{moles/l}$	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
	0,000 ₀		1,17 ₀ ± 0,11 ₇	1,00 ₀ ±
0,03 ₃ ± 0,00 ₃	0,030 ₁	0,03 ₃ ± 0,00 ₃	1,09 ₈ ± 0,11 ₀	0,93 ₈ ± 0,18 ₇
0,05 ₇ ± 0,00 ₆	0,054 ₅	0,05 ₇ ± 0,00 ₅	1,04 ₅ ± 0,10 ₄	0,89 ₃ ± 0,17 ₈
0,08 ₉ ± 0,00 ₉	0,093 ₀	0,08 ₉ ± 0,00 ₉	0,95 ₇ ± 0,09 ₅	0,81 ₈ ± 0,16 ₂
0,15 ₀ ± 0,01 ₀	0,187 ₀	0,15 ₀ ± 0,01 ₀	0,80 ₂ ± 0,05 ₆	0,68 ₅ ± 0,09 ₆
0,20 ₇ ± 0,01 ₄	0,375 ₈	0,20 ₇ ± 0,01 ₅	0,55 ₀ ± 0,03 ₈	0,47 ₀ ± 0,06 ₆
0,27 ₆ ± 0,01 ₉	0,764 ₇	0,27 ₆ ± 0,01 ₈	0,36 ₀ ± 0,02 ₅	0,30 ₇ ± 0,04 ₂
0,29 ₆ ± 0,01 ₅	1,517 ₆	0,29 ₆ ± 0,01 ₄	0,19 ₅ ± 0,01 ₀	0,16 ₆ ± 0,01 ₆
0,31 ₅ ± 0,01 ₅	2,285 ₀	0,31 ₅ ± 0,01 ₅	0,13 ₆ ± 0,00 ₈	0,11 ₆ ± 0,01 ₁
0,33 ₇ ± 0,01 ₆	2,997 ₀	0,33 ₀ ± 0,01 ₆	0,11 ₀ ± 0,00 ₅	0,09 ₄ ± 0,00 ₉
0,34 ₁ ± 0,01 ₇	3,038 ₅	0,33 ₃ ± 0,01 ₆	0,10 ₉ ± 0,00 ₅	0,09 ₃ ± 0,00 ₉
0,37 ₁ ± 0,01 ₈	4,586 ₀	0,36 ₀ ± 0,01 ₈	0,07 ₉ ± 0,00 ₄	0,06 ₀ ± 0,00 ₆
0,42 ₂ ± 0,02 ₁	5,792 ₀	0,40 ₅ ± 0,02 ₀	0,07 ₀ ± 0,00 ₃	0,06 ₀ ± 0,00 ₆

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 30° C (TURCK).

D brute	$C_A = \text{moles/l}$	D corrigée	$\varepsilon_{max} = \text{moles/l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	α
0,000 ₀	0,000 ₀		1,17 ₀ ± 0,11 ₅	1,00 ₀
0,03 ₃ ± 0,00 ₃	0,030 ₁	0,03 ₃ ± 0,00 ₃	1,09 ₈ ± 0,10 ₉	0,93 ₈ ± 0,18 ₆
0,05 ₇ ± 0,00 ₅	0,054 ₅	0,05 ₇ ± 0,00 ₅	1,04 ₇ ± 0,10 ₉	0,89 ₅ ± 0,17 ₈
0,09 ₀ ± 0,00 ₉	0,093 ₀	0,09 ₀ ± 0,00 ₉	0,96 ₈ ± 0,09 ₇	0,82 ₇ ± 0,16 ₄
0,15 ₃ ± 0,01 ₀	0,187 ₀	0,15 ₃ ± 0,01 ₀	0,81 ₈ ± 0,05 ₄	0,69 ₉ ± 0,09 ₄
0,22 ₇ ± 0,01 ₅	0,375 ₈	0,22 ₇ ± 0,01 ₅	0,60 ₄ ± 0,04 ₂	0,51 ₆ ± 0,07 ₁
0,29 ₀ ± 0,02 ₀	0,764 ₇	0,29 ₀ ± 0,02 ₀	0,37 ₉ ± 0,02 ₅	0,32 ₄ ± 0,04 ₅
0,34 ₂ ± 0,01 ₇	1,517 ₆	0,34 ₂ ± 0,01 ₇	0,22 ₅ ± 0,01 ₁	0,19 ₂ ± 0,01 ₉
0,36 ₃ ± 0,01 ₈	2,285 ₀	0,35 ₆ ± 0,01 ₇	0,15 ₆ ± 0,00 ₇	0,13 ₃ ± 0,01 ₃
0,39 ₄ ± 0,02 ₀	2,997 ₀	0,38 ₇ ± 0,01 ₉	0,12 ₉ ± 0,00 ₆	0,11 ₀ ± 0,01 ₁
0,39 ₆ ± 0,02 ₀	3,038 ₅	0,39 ₀ ± 0,01 ₉	0,12 ₈ ± 0,00 ₆	0,10 ₉ ± 0,01 ₁
0,45 ₀ ± 0,02 ₂	4,586 ₀	0,44 ₁ ± 0,02 ₂	0,09 ₆ ± 0,00 ₅	0,08 ₂ ± 0,00 ₈
0,48 ₂ ± 0,02 ₄	5,792 ₀	0,47 ₀ ± 0,02 ₃	0,08 ₁ ± 0,00 ₄	0,06 ₉ ± 0,00 ₇

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 40° C (TURCK).

D brute	C _A = moles/l	D corrigée	ϵ_{max} = moles/l ⁻¹ · cm ⁻¹	α
	0,000 ₀		1,170 ± 0,11 ₇	1,00 ₀
0,03 ₃ ± 0,00 ₃	0,030 ₁	0,03 ₃ ± 0,00 ₃	1,09 ₈ ± 0,10 ₉	0,93 ₈ ± 0,18 ₇
0,05 ₇ ± 0,00 ₅	0,054 ₅	0,05 ₇ ± 0,00 ₉	0,04 ₇ ± 0,10 ₄	0,89 ₅ ± 0,17 ₈
0,09 ₂ ± 0,00 ₉	0,093 ₀	0,09 ₂ ± 0,00 ₉	0,97 ₃ ± 0,09 ₇	0,83 ₁ ± 0,16 ₈
0,15 ₅ ± 0,01 ₀	0,187 ₀	0,15 ₅ ± 0,01 ₀	0,83 ₀ ± 0,05 ₈	0,70 ₉ ± 0,09 ₈
0,23 ₈ ± 0,01 ₆	0,375 ₈	0,23 ₈ ± 0,01 ₆	0,63 ₃ ± 0,04 ₄	0,54 ₁ ± 0,07 ₆
0,31 ₀ ± 0,02 ₁	0,764 ₇	0,31 ₀ ± 0,02 ₁	0,40 ₅ ± 0,02 ₈	0,34 ₆ ± 0,04 ₇
0,39 ₅ ± 0,01 ₉	1,517 ₆	0,39 ₅ ± 0,01 ₉	0,26 ₀ ± 0,01 ₅	0,22 ₂ ± 0,02 ₂
0,434 ± 0,02 ₁	2,285 ₀	0,42 ₅ ± 0,02 ₁	0,18 ₆ ± 0,00 ₉	0,15 ₉ ± 0,01 ₆
0,46 ₅ ± 0,02 ₃	2,997 ₀	0,45 ₉ ± 0,02 ₃	0,15 ₃ ± 0,00 ₇	1,13 ₁ ± 0,01 ₃
0,47 ₂ ± 0,02 ₃	3,038 ₅	0,46 ₂ ± 0,02 ₃	0,15 ₂ ± 0,00 ₇	0,13 ₀ ± 0,01 ₃
0,50 ₄ ± 0,02 ₅	4,586 ₀	0,49 ₅ ± 0,02 ₄	0,10 ₈ ± 0,00 ₅	0,09 ₂ ± 0,00 ₉
0,53 ₂ ± 0,02 ₅	5,792 ₀	0,52 ₂ ± 0,02 ₅	0,09 ₀ ± 0,00 ₄	0,07 ₇ ± 0,00 ₈

Les termes correctifs que nous appliquons aux valeurs α , ϵ , D, dans les tableaux précédents sont une approximation des erreurs que l'on commet sur les valeurs mesurées et calculées de ces grandeurs.

VI. COMPARAISON DES VALEURS SPECTROSCOPIQUES OBTENUES PAR NOUS-MÊME AVEC CELLES CITÉES DANS LA LITTÉRATURE POUR DIFFÉRENTS ALCOOLS ET PHÉNOLS EN SOLUTIONS DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C

Dans ce chapitre, nous nous proposons de comparer nos résultats spectroscopiques pour le système binaire métacrésol-tétrachlorure de carbone avec ceux trouvés dans la littérature.

Pour le même système par d'autres auteurs et en particulier par D. BONO (45).

MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE
DE CARBONE ISOTHERME A 20° C
(NOUS-MÊME).

MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE
DE CARBONE ISOTHERME A 20° C
(BONO).

C _A = moles/l	α
0,000	1,00 ₀
0,124	0,80 ₈ ± 0,11 ₃
0,248	0,46 ₃ ± 0,06 ₄
0,497	0,31 ₅ ± 0,03 ₁
0,995	0,17 ₈ ± 0,01 ₈
1,990	0,13 ₆ ± 0,01 ₃
3,980	0,11 ₁ ± 0,01 ₁
7,961	0,08 ₂ ± 0,00 ₈

C _A = moles/l	α
0,000 ₀	1,00 ₀
0,030 ₁	0,93 ₈ ± 0,18 ₇
0,054 ₅	0,89 ₃ ± 0,17 ₈
0,093 ₀	0,81 ₈ ± 0,16 ₂
0,187 ₀	0,68 ₅ ± 0,09 ₆
0,375 ₈	0,47 ₀ ± 0,06 ₆
0,764 ₇	0,30 ₇ ± 0,04 ₂
1,517 ₆	0,16 ₆ ± 0,01 ₆
2,285 ₀	0,11 ₆ ± 0,00 ₉
2,997 ₀	0,09 ₄ ± 0,00 ₉
3,038 ₅	0,09 ₃ ± 0,00 ₉
4,586 ₀	0,06 ₆ ± 0,00 ₆
5,722 ₀	0,06 ₀ ± 0,00 ₆

Pour les autres corps hydroxylés par différents auteurs.

1) Le système métacrésol-tétrachlorure de carbone a été peu étudié.

A. CICCONE (46) a étudié ce système pour une seule concentration 0,33 mole/l dans les deux premiers harmoniques et la valeur de la densité optique qu'il a donnée pour le maximum de la bande hydroxyle dans le deuxième harmonique est du même ordre de grandeur que la nôtre.

Mais le seul travail que nous ayons trouvé en fait pour le système métacrésol-tétrachlorure de carbone est celui de BONO (45). Les mesures ont été faites dans le premier harmonique alors que nous avons travaillé dans le second harmonique. Toutefois ces résultats sont du même ordre de grandeur et les valeurs de BONO, tantôt supérieures aux faibles concentrations, tantôt un peu inférieures aux concentrations élevées, se trouvent dans le domaine des valeurs possibles si nous tenons compte des erreurs.

Les termes correctifs donnés pour α sont les approximations de l'erreur que l'on commet sur ce terme à différentes concentrations.

2) Nous avons relevé dans la littérature les valeurs trouvées :

a) Pour l'alcool méthylique par COBURN et GRUNWALD (47), LIDDEL et BACKER (48), HOFFMANN (49) et CARDINAUD (50) ;

b) Pour l'alcool éthylique par PRIGOGINE (51), HOFFMANN (49), COBURN et GRUNWALD (47) ;

c) Pour le butanol par HOFFMANN (49) ;

d) Pour le phénol par FOX et MARTIN (52), HOFFMANN (49), MECKE (53), BONO (45) et CARDINAUD (50) ;

e) Pour les autres crésols et xylénols les valeurs α données par BONO (45).

Entre les différentes publications que nous avons indiquées, nous avons choisi celles des auteurs qui donnent explicitement soit les valeurs de α , soit celles de la densité optique pour l'isotherme 20° C des différents produits hydroxylés que nous étudions.

Nous présentons sous forme de tableaux les valeurs de α de chacun de ces corps.

ÉTHANOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE ISOTHERME A 20° C
(PRIGOGINE).

MÉTHANOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (HOFFMANN).		ÉTHANOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (PRIGOGINE).	
$C_A = \text{moles/l}$	α	$C_A = \text{moles/l}$	α
0,00	1,00 ₀	0,00	1,00 ₀
0,5	0,14 ₃ $\pm$ 0,01 ₉	0,5	0,61 ₅ $\pm$ 0,08 ₅
1	0,09 ₁ $\pm$ 0,00 ₉	1	0,40 ₀ $\pm$ 0,05 ₇
2	0,05 ₁ $\pm$ 0,00 ₅	2	0,31 ₅ $\pm$ 0,04 ₃
3	0,03 ₇ $\pm$ 0,00 ₄	3	0,24 ₈ $\pm$ 0,02 ₄
4	0,03 ₀ $\pm$ 0,00 ₃	5	0,17 ₄ $\pm$ 0,01 ₇
5	0,02 ₁ $\pm$ 0,00 ₂	10	0,09 ₆ $\pm$ 0,00 ₉
		20	0,05 ₆ $\pm$ 0,00 ₅
		40	0,03 ₁ $\pm$ 0,00 ₃
		75	0,01 ₇ $\pm$ 0,00 ₂
		100	0,01 ₃ $\pm$ 0,00 ₁

c) Les valeurs α des coefficients d'activité données par HOFFMANN (49) pour le système binaire butanol-tétrachlorure de carbone sont obtenues à 21° C ; nous avons calculé ces valeurs pour isotherme 20° C.

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

BUTANOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (HOFFMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000 ₀	1,00 ₀
0,018 ₆	0,96 ₇ $\pm$ 0,19 ₂
0,053 ₀	0,91 ₄ $\pm$ 0,18 ₂
0,076 ₄	0,87 ₄ $\pm$ 0,17 ₄
0,080 ₆	0,86 ₉ $\pm$ 0,17 ₄
0,162 ₂	0,72 ₄ $\pm$ 0,10 ₁
0,191 ₈	0,67 ₇ $\pm$ 0,09 ₄
0,200 ₂	0,64 ₂ $\pm$ 0,08 ₉
0,306 ₈	0,49 ₀ $\pm$ 0,04 ₉
0,498 ₁	0,42 ₀ $\pm$ 0,04 ₂
0,933 ₀	0,28 ₃ $\pm$ 0,03 ₀
1,890 ₀	0,17 ₆ $\pm$ 0,01 ₇
3,870 ₀	0,10 ₂ $\pm$ 0,01 ₀
7,655 ₀	0,05 ₅ $\pm$ 0,00 ₅
8,555 ₀	0,04 ₉ $\pm$ 0,00 ₅

PHÉNOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (MECKE).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000 ₀	1,00 ₀
0,037 ₅	0,84 ₉ $\pm$ 0,17 ₀
0,075	0,74 ₉ $\pm$ 0,15 ₀
0,150	0,61 ₇ $\pm$ 0,08 ₄
0,300	0,46 ₄ $\pm$ 0,04 ₆
0,750	0,27 ₇ $\pm$ 0,02 ₇
1,500	0,17 ₀ $\pm$ 0,01 ₇
3,000	0,10 ₀ $\pm$ 0,01 ₀
6,000	0,05 ₃ $\pm$ 0,00 ₅

ORTHOCRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (BONO).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000	1,00 ₀
0,121	0,89 ₇ $\pm$ 0,13 ₆
0,242	0,86 ₀ $\pm$ 0,13 ₂
0,485	0,68 ₀ $\pm$ 0,06 ₈
0,971	0,43 ₆ $\pm$ 0,04 ₃
1,943	0,32 ₅ $\pm$ 0,03 ₂
3,886	0,21 ₈ $\pm$ 0,02 ₁
9,631	0,16 ₅ $\pm$ 0,01 ₆

PARACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (BONO).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000	1,00 ₀
0,102	0,76 ₇ $\pm$ 0,10 ₇
0,204	0,59 ₉ $\pm$ 0,08 ₄
0,408	0,38 ₉ $\pm$ 0,03 ₉
0,816	0,25 ₅ $\pm$ 0,02 ₅
1,632	0,18 ₈ $\pm$ 0,01 ₈
3,632	0,11 ₄ $\pm$ 0,01 ₁
6,528	0,08 ₇ $\pm$ 0,00 ₈

XYLÉNOL-1-2-6 TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (BONO).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000	1,00 ₀
0,108	0,97 ₂ $\pm$ 0,14 ₀
0,435	0,91 ₀ $\pm$ 0,09 ₁
0,870	0,82 ₉ $\pm$ 0,08 ₃
1,741	0,67 ₆ $\pm$ 0,06 ₇
3,482	0,52 ₃ $\pm$ 0,05 ₂
4,806	0,40 ₄ $\pm$ 0,04 ₈

XYLÉNOL-1-2-4 TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 20° C (BONO).

$C_A = \text{moles/l}$	α
0,000	1,00 ₀
0,100	0,90 ₉ $\pm$ 0,12 ₆
0,186	0,76 ₈ $\pm$ 0,10 ₇
0,372	0,59 ₃ $\pm$ 0,05 ₉
0,744	0,42 ₉ $\pm$ 0,04 ₃
1,488	0,29 ₂ $\pm$ 0,02 ₉
2,976	0,18 ₄ $\pm$ 0,01 ₈
8,500	0,09 ₄ $\pm$ 0,00 ₉

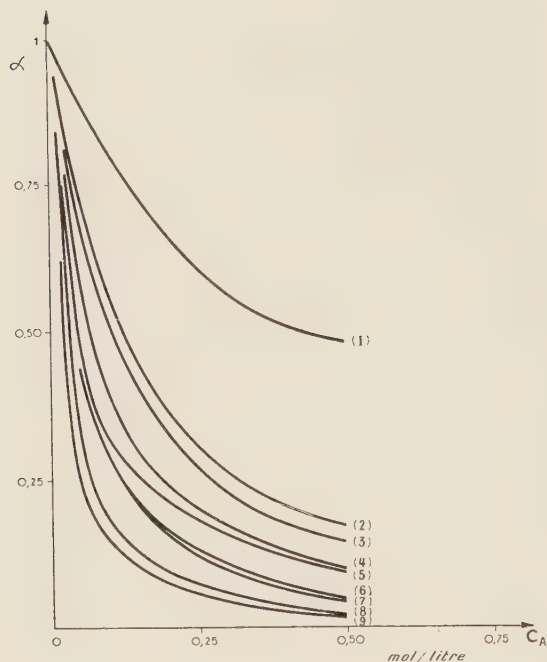


FIG. 9. — Comparaison des courbes $\alpha = f(C_A)$ pour différents corps hydroxylés dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

- | | |
|------------------|----------------------|
| 1. Xylénol-1-2-6 | 6. Métacrésol |
| 2. Orthocrésol | 7. Phénol |
| 3. Xylénol-1-2-4 | 8. Alcool éthylique |
| 4. Butanol | 9. Alcool méthylique |
| 5. Paracrésol | |

Nous avons tracé sur le même graphique (fig. 9) les courbes $\alpha = f(C_A)$ correspondant à ces différents corps.

L'étude de ce graphique est très intéressante car elle permet de savoir l'état relatif d'association des différents corps hydroxylés les uns par rapport aux autres.

HOFFMANN (49) a étudié un grand nombre de corps et a pu établir qu'un corps est d'autant moins associé que le squelette carboné est plus lourd ou, ce qui revient au même, que le pourcentage de monomolécules α est d'autant plus grand que le squelette carboné est plus important.

D. BONO (45) a toutefois constaté une exception à cette règle avec l'orthocrésol et l'encombrement stérique ne suffit pas toujours à expliquer l'état relatif d'association.

Nous constatons donc sur la figure 9 que ce sont les alcools légers qui sont les corps les plus associés (α est plus petit), puis viennent le phénol, le métacrésol, le paracrésol, le butanol, le xylénol-1-2-4, l'orthocrésol et le xylénol-1-2-6.

Cette comparaison nous permet aussi de dire combien de fois le métacrésol est plus ou moins associé par rapport aux autres corps hydroxylés, si nous calculons le rapport relatif d'association par rapport au métacrésol.

$\frac{\alpha}{\alpha}$	1 moles/l	2 mol:s/l	3 moles/l	4 moles/l	5 moles/l
$\frac{\alpha \text{ méthanol}}{\alpha \text{ métacrésol}}$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$\frac{\alpha \text{ éthanol}}{\alpha \text{ métacrésol}}$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$\frac{\alpha \text{ xylénol-1-2-4}}{\alpha \text{ métacrésol}}$	1,7	1,9	1,9	2,2	2,4
$\frac{\alpha \text{ orthocrésol}}{\alpha \text{ métacrésol}}$	2	2,3	2,6	3	3,2
$\frac{\alpha \text{ xylénol-1-2-6}}{\alpha \text{ métacrésol}}$	3,6	5	5,8	7	7,6

Nous avons fait cette comparaison dans le tableau précédent pour les corps qui ont les écarts les plus significatifs avec le métacrésol.

Ce tableau complète le graphique précédent car il précise l'influence de la concentration sur l'état d'association de ces corps par rapport au métacrésol.

VII. CONSTANCE D'ÉQUILIBRE · MONOMOLÉCULE $\rightleftharpoons$ POLYMOLECULE

Pour calculer la constante d'équilibre, nous avons utilisé la relation de COGGESHALL et SAIER (54) :

$$K_e = \frac{C\alpha}{2(K_1 - \bar{K}_1)} \left(2K_1 - \frac{\bar{K}_1}{2} + \sqrt{2K_1\bar{K}_1 + \frac{K_1^2}{4}} \right)$$

Pour calculer K_e à partir de cette relation, on doit d'abord calculer K_1 .

Pour le calcul, on peut montrer, sur la relation de COGGESHALL et SAIER, que la limite $C \rightarrow 0$ du terme $2\alpha^2 C/(1-\alpha)$ n'est autre que K_1 .

GOGGESHALL et SAIER portent $K_1 = 2\alpha^2 C/(1-\alpha)$ en fonction de C pour calculer K_1 et extrapolent jusqu'à concentration nulle.

Mais on voit nettement que la formule $\bar{K}_1 = 2\alpha^2 C/(1-\alpha)$ dépend de α . Comme α , pour les concentrations très faibles est très imprécis, $\bar{K}_1$ lui-même est douteux.

D. BONO (55), pour trouver K_1 , utilise une autre méthode : il trace la courbe $\alpha = f(C_A)$ et prend un intervalle très petit ΔC et l'intervalle correspondant de $\Delta\alpha$; ensuite il forme le rapport

$$K_1 = 1/2 \left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta C} \right).$$

Pour trouver K_1 avec précision, on doit préparer les solutions très diluées et faire soigneusement la spectroscopie.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 15° C
(BECKMANN).

C = moles/l	K_1	$\bar{K}_1$	K_e
0,000 ₀			
0,061 ₇	1,84 ₂	0,44 ₉	0,09 ₈
0,082 ₀	—	0,38 ₃	0,08 ₁
0,247 ₀	—	0,19 ₀	0,17 ₁
0,600 ₉	—	0,10 ₇	0,21 ₆
0,758 ₀	—	0,07 ₉	0,20 ₈
0,915 ₀	—	0,07 ₈	0,23 ₀
1,578 ₆	—	0,04 ₆	0,24 ₈
3,603 ₇	—	0,02 ₃	0,25 ₃
4,251 ₉	—	0,01 ₅	0,22 ₅

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 20° C. SPECTROSCOPIE
(BECKMANN).

C_A = moles/l	K_1	$\bar{K}_1$	K_e
0,061 ₇	1,46 ₆	0,45 ₆	0,09 ₇
0,082 ₀	—	0,38 ₃	0,11 ₃
0,247 ₀	—	0,11 ₉	0,17 ₁
0,600 ₇	—	0,08 ₆	0,21 ₈
0,758 ₀	—	0,07 ₂	0,22 ₄
0,915 ₀	—	0,07 ₁	0,23 ₀
1,578 ₀	—	0,05 ₃	0,24 ₁
3,603 ₇	—	0,01 ₉	0,23 ₆
4,251 ₉	—	0,01 ₇	0,24 ₀
5,732 ₀	—	0,00 ₂	0,24 ₆

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 25° C. SPECTROSCOPIE.
(BECKMANN).

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,061 ₇	1,53 ₁	0,48 ₂	0,10 ₁
0,082 ₀	—	0,35 ₇	0,11 ₂
0,247 ₀	—	0,27 ₅	0,20 ₆
0,600 ₉	—	0,13 ₈	0,24 ₆
0,758 ₀	—	0,11 ₉	0,25 ₈
0,915 ₀	—	0,10 ₉	0,25 ₇
1,578 ₀	—	0,06 ₂	0,27 ₃
3,603 ₇	—	0,02 ₁	0,24 ₆
4,251 ₉	—	0,02 ₀	0,26 ₅
5,732 ₀	—	0,00 ₂	0,26 ₅

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 40° C. SPECTROSCOPIE.

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,061 ₇	1,25 ₆	0,56 ₇	0,13 ₅
0,084 ₀	—	0,45 ₃	0,14 ₀
0,247 ₀	—	0,37 ₉	0,27 ₉
0,600 ₉	—	0,21 ₃	0,33 ₀
0,758 ₀	—	0,17 ₉	0,33 ₅
0,915 ₀	—	0,15 ₀	0,33 ₈
1,578 ₀	—	0,08 ₅	0,33 ₁
3,603 ₇	—	0,40 ₆	0,37 ₂
4,251 ₉	—	0,03 ₃	0,36 ₃
5,732 ₀	—	0,01 ₃	0,34 ₀

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 20° C. SPECTROSCOPIE
(TURCK).

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,061 ₇	1,35 ₈	0,49 ₅	0,10 ₉
0,082 ₀	—	0,43 ₃	0,13 ₆
0,247 ₀	—	0,32 ₉	0,24 ₂
0,600 ₉	—	0,16 ₈	0,25 ₆
0,758 ₀	—	0,13 ₂	0,27 ₂
0,915 ₀	—	0,10 ₅	0,27 ₃
1,578 ₀	—	0,05 ₃	0,26 ₀
3,603 ₇	—	0,05 ₁	0,29 ₀
4,251 ₉	—	0,01 ₇	0,26 ₃
5,732 ₀	—	0,00 ₂	0,28 ₂

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,000 ₀	1,03 ₀	—	—
0,030 ₁	—	0,85 ₅	0,24 ₆
0,054 ₅	—	0,81 ₂	0,33 ₇
0,093 ₀	—	0,68 ₃	0,32 ₉
0,187 ₀	—	0,55 ₇	0,40 ₂
0,375 ₈	—	0,31 ₃	0,40 ₉
0,704 ₇	—	0,20 ₇	0,41 ₁
1,517 ₆	—	0,10 ₀	0,36 ₅
2,285 ₀	—	0,06 ₉	0,34 ₆
2,997 ₀	—	0,05 ₈	0,36 ₉
3,038 ₅	—	0,05 ₈	0,38 ₁
4,586 ₀	—	0,04 ₇	0,40 ₈
5,792 ₀	—	0,04 ₄	0,43 ₇

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 35° C. SPECTROSCOPIE.

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,061 ₇	1,25 ₆	0,57 ₄	0,13 ₆
0,082 ₀	—	0,45 ₃	0,13 ₉
0,247 ₀	—	0,30 ₈	0,24 ₇
0,600 ₉	—	0,20 ₉	0,32 ₆
0,758 ₀	—	0,15 ₃	0,30 ₃
0,915 ₀	—	0,11 ₈	0,31 ₅
1,578 ₀	—	0,08 ₁	0,32 ₁
3,603 ₇	—	0,03 ₃	0,30 ₇
4,251 ₀	—	0,03 ₁	0,31 ₈
5,732 ₀	—	0,02 ₁	0,31 ₇

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE A 30° C. SPECTROSCOPIE.
(TURCK).

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,000 ₀	1,03 ₀	—	—
0,030 ₁	—	0,85 ₅	0,24 ₆
0,054 ₅	—	0,83 ₁	0,38 ₀
0,093 ₀	—	0,73 ₅	0,38 ₈
0,187 ₀	—	0,60 ₆	0,45 ₇
0,375 ₈	—	0,31 ₃	0,45 ₅
0,704 ₇	—	0,33 ₇	0,43 ₇
1,517 ₆	—	0,13 ₉	0,44 ₅
2,285 ₀	—	0,09 ₃	0,43 ₆
2,997 ₀	—	0,08 ₁	0,40 ₃
3,038 ₅	—	0,08 ₀	0,46 ₅
4,586 ₀	—	0,06 ₇	0,51 ₈
5,792 ₀	—	0,04 ₇	0,55 ₀

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 40° C. SPECTROSCOPIE.
(TURCK).

$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c	$C_A = \text{moles/l}$	K_1	$\bar{K}_1$	K_c
0,000 ₀	1,03 ₀			1,517 ₆	—	0,19 ₂	0,55 ₄
0,030 ₁	—	0,85 ₅	0,24 ₆	2,285 ₀	—	0,13 ₇	0,55 ₄
0,054 ₅	—	0,83 ₁	0,38 ₀	2,997 ₀	—	0,11 ₈	0,57 ₉
0,093 ₀	—	0,76 ₀	0,42 ₃	3,038 ₅	—	0,11 ₈	0,55 ₇
0,187 ₀	—	0,64 ₆	0,51 ₃	4,586 ₀	—	0,08 ₅	0,59 ₄
0,375 ₈	—	0,47 ₇	0,53 ₆	5,792 ₀	—	0,07 ₄	0,62 ₂
0,764 ₇	—	0,28 ₀	0,49 ₃				

DEUXIÈME PARTIE

I. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE STATIQUE

Nous avons utilisé la méthode statique de mesure de pression de vapeur ; cette méthode employée surtout pour les corps purs permet également la mesure de la pression totale des solutions.

Les pressions partielles des constituants sont ensuite calculées à partir de l'équation de DUHEM-MARGULES (56).

Nous avons d'ailleurs choisi un système dont l'un des constituants n'est pas volatil et a une pression partielle négligeable. Le principe de la méthode statique est simple : il s'agit de mesurer la pression régnant dans un appareil où se réalise l'équilibre liquide-vapeur et qui est plongé dans un thermostat. Cette méthode a été en particulier souvent utilisée au laboratoire de Timmermans à Bruxelles et elle a été mise au point dans notre laboratoire par D. BONO (57).

D. BONO a utilisé le système des ampoules scellées pour préparer les solutions de différents titres connus. L'appareil qu'il a mis au point dans notre laboratoire et que nous avons utilisé en modifiant quelques points comprend :

- Un système générateur de vide,
- Une rampe de remplissage des ampoules,
- Une rampe de mise en place du manomètre,
- Un thermostat à parois transparentes.

1. Système générateur de vide.

Nous avons utilisé une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure. Ces pompes sont reliées à la rampe de remplissage des ampoules et à la rampe de mise en place du manomètre. Un petit manomètre à mercure ainsi qu'un voyant permettent d'obtenir rapidement une indication sur la qualité du vide obtenu. La jauge de MacLeod mesure les vides plus poussés (fig. 10).

2. Remplissage des ampoules.

Nous utilisons l'appareil décrit par le schéma (fig. 11). Nous mettons le liquide (solvant ou soluté) dans le ballon (a) et nous plaçons les ampoules vides, déjà tarées et gravées (la pointe effilée vers le

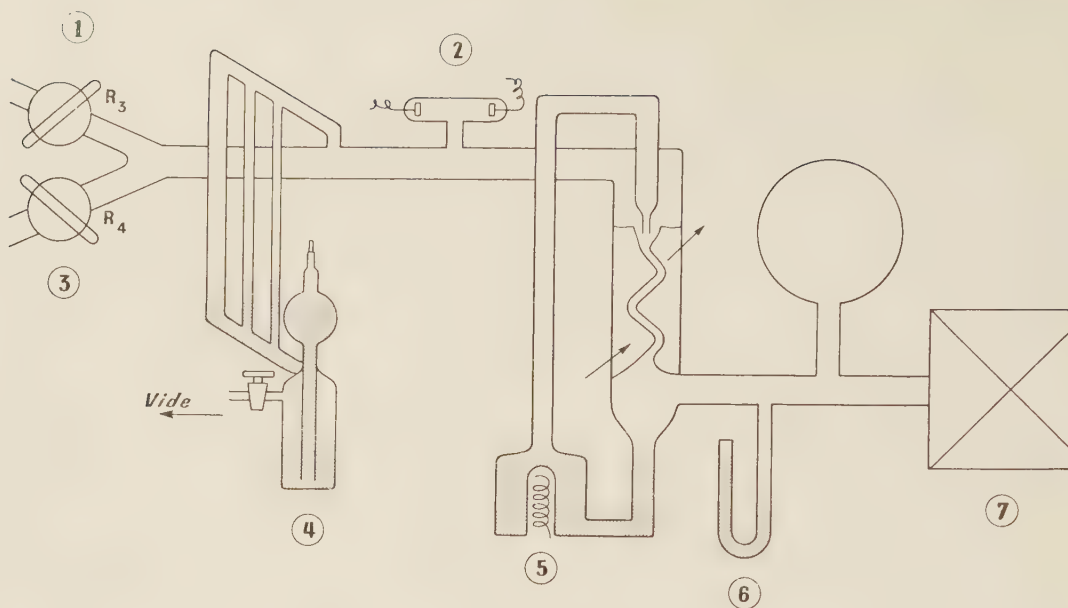


FIG. 10.

- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| 1. Remplissage des ampoules. | 5. Pompe de diffusion. |
| 2. Jauge de Knudsen. | 6. Manomètre à mercure. |
| 3. Manomètre. | 7. Pompe à palette. |
| 4. Jauge de MacLeod. | |

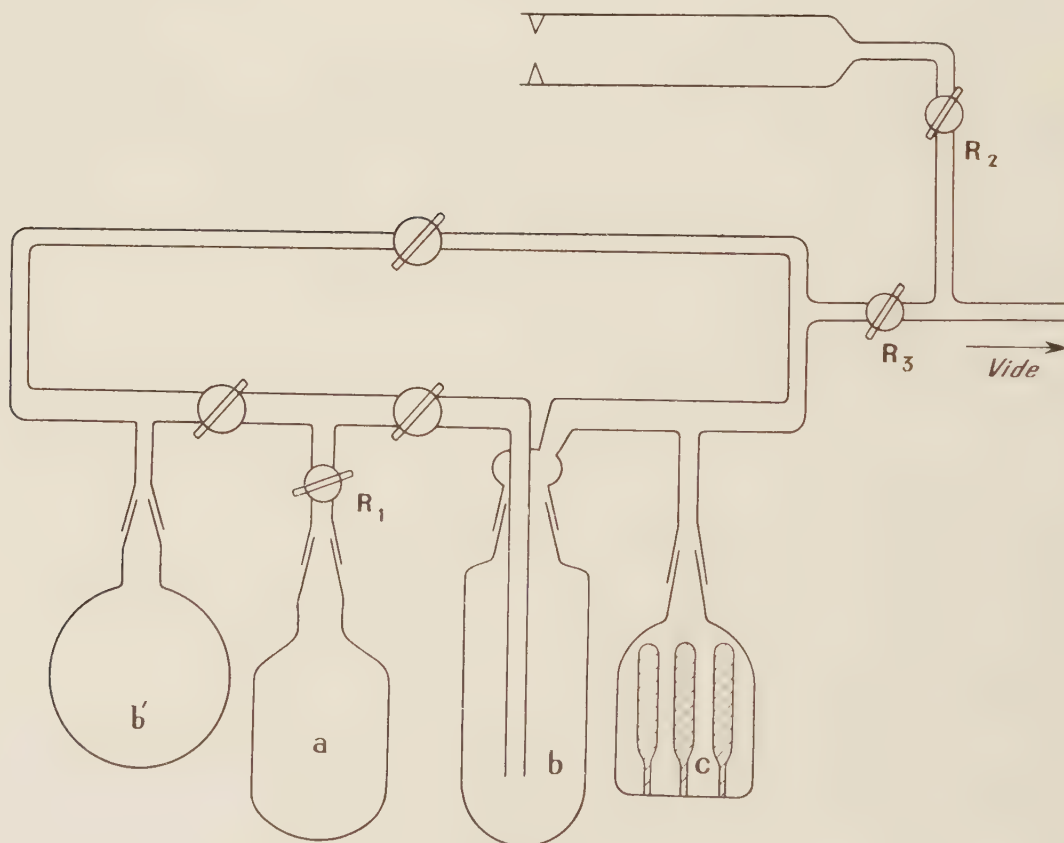


FIG. 11.

bas), dans le réservoir (c). Nous congelons en (a) grâce à de l'air liquide, nous faisons le vide dans tout l'appareil R_1 (ouvert) et nous déplaçons le piège à air liquide pour le mettre sous (b). Le corps qui était en (a) distille en (b).

Lorsque nous avons une quantité suffisante de substance en (b), nous fermons les robinets R_1 et R_3 et arrêtons le pompage. Nous déplaçons le vase Dewar rempli d'air liquide de (b) sous le réservoir (c). Alors qu'auparavant en même temps que la distillation se produisait un véritable dégazage de la substance, ici nous n'avons plus qu'un simple transvasement. Lorsque celui-ci est terminé et que le corps a repris l'état liquide, nous faisons rentrer de l'air sec grâce au robinet R_2 .

Les ampoules se remplissent d'elles-mêmes. Sitôt après, nous ôtons de la rampe le réservoir (c), nous faisons glisser les ampoules sur un papier, nous les essuyons et nous les scellons avec une très petite flamme. Cette opération est très délicate, il s'agit d'arrêter le chauffage juste au moment où une petite bulle se forme et non après qu'elle ait éclaté, car le liquide dans le haut de l'ampoule s'échauffe et a une tension de vapeur non négligeable surtout lorsqu'il s'agit du solvant.

Le scellement terminé, nous pesons les ampoules et connaissons ainsi le poids exact de substance renfermée. Nous pouvons tester si les ampoules sont bien scellées en les mettant sous vide pendant un certain temps et en les pesant de nouveau après cette opération. C'est ainsi qu'a opéré D. BONO (57) et que nous-même avons opéré au début de nos expériences. Toutefois, nous avons apporté une petite modification au commencement de la manipulation. Puisqu'en fait, la première partie correspond à une distillation, nous avons pensé qu'il serait bon d'isoler une tête et nous avons ainsi ajouté un second piège (b') en dérivation où nous recueillons cette tête (fig. 11).

3. Mise en place du manomètre.

Il faut tout d'abord préparer le manomètre et le sceller à la rampe, tout en ayant soin de laisser un étranglement. Sur la figure 12 nous avons représenté un manomètre avec une seule tubulure : c'est ainsi qu'opérait D. BONO (57). En fait nous avons toujours utilisé un manomètre à plusieurs branches dû à R. CARDINAUD (travail à paraître) ; nous y reviendrons plus loin.

Ensuite, nous plaçons l'ampoule de solvant en (B) et nous laissons glisser délicatement dessus un marteau magnétique M. L'ampoule de soluté est placée directement dans le manomètre au-dessus du renflement (A). Nous faisons alors un vide poussé dans cette partie de l'appareil en ouvrant R_4 et vérifiant qu'il n'y a pas de fuites. Le voyant doit s'éteindre ; ceci signifie que le vide est inférieur de 10^{-3} mm Hg (celui-ci peut éventuellement être mesuré à la jauge de MacLeod).

Nous chauffons alors le mercure et le faisons distiller directement dans le manomètre. Lorsqu'il y a une quantité suffisante de mercure dans les deux branches du manomètre, nous arrêtons la distillation et nous laissons le mercure se refroidir. Pendant ce temps, les niveaux de mercure ne doivent pas varier. Nous fermons R_4 , congelons l'ampoule de solvant grâce à de l'air liquide et la brisons grâce au marteau magnétique : nous disposons pour ceci d'une bobine cylindrique de diamètre intérieur un peu supérieur à celui du tube (B) ; nous soulevons le marteau grâce à la bobine et le laissons retomber brutalement sur l'ampoule de solvant. Au cas où l'ampoule de solvant aurait une bulle d'air, nous recongelons et nous ouvrons la communication avec le vide R_4 environ deux à trois secondes afin d'éliminer une partie de cet air, puis nous plaçons le vase Dewar au-dessus du renflement (A) ; le solvant en (B) se réchauffe peu à peu et distille dans (A). Quand l'ampoule restée en (B) est complètement vide, nous détachons le manomètre de la rampe à l'aide du chalumeau, le renflement (A) restant dans l'air liquide afin que la pression de solvant soit quasi nulle.

4. Lecture des pressions dans le thermostat à parois transparentes.

La lecture des pressions se fait à l'aide d'un cathétomètre permettant de repérer les niveaux de mercure à environ 0,05 mm ; bien que l'échelle soit de 0,02 mm, nous n'avons en fait que 0,05 mm,

car les niveaux ne sont pas toujours parfaitement plans ; l'épaisseur du fil du réticule joue aussi. Le thermostat Jeulin utilisé tient le 1/100 de degré.

Lorsque le manomètre vient d'être détaché, nous faisons une correction de zéro : le réservoir (A) étant dans l'air liquide, nous mesurons la faible pression qui existe encore dans le manomètre. Cette correction varie entre 0,05 et 2 mm Hg. Nous laissons réchauffer le solvant, nous plongeons le manomètre dans le thermostat réglé à la température voulue et nous attendons que le solvant soit à la température du bain et que l'équilibre soit atteint.

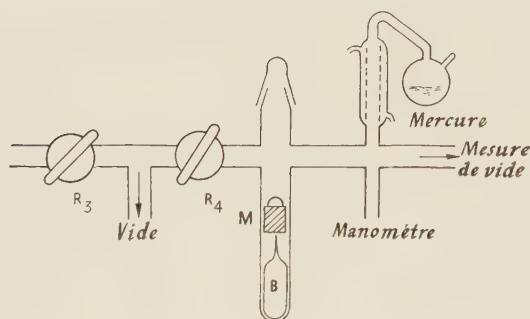


FIG. 12.

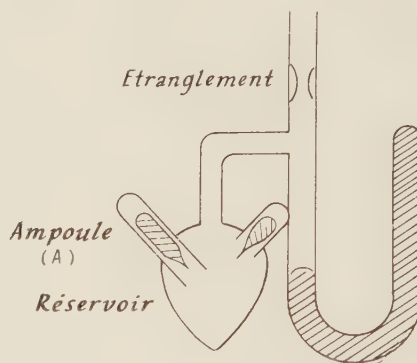


FIG. 13.

Il faut pour le corps pur environ vingt minutes avant de commencer la lecture de pression.

Soit P_B^0 la valeur de la pression. Lorsque nous opérons à différentes températures, nous faisons varier la température du thermostat et nous attendons que l'équilibre soit atteint à cette nouvelle température.

Nous avons opéré à 10, 20, 30, 40° C.

À 10° C nous avons une circulation d'eau glacée permettant de réaliser une température inférieure à la température ambiante de la pièce où a lieu l'expérience.

Les températures étaient vérifiées avec des thermomètres à 1/100 de degré centésimal.

Lorsque toutes les mesures relatives du corps pur ont été menées à bien, nous retirons le manomètre du thermostat et réfrigérons le réservoir (A) grâce à l'air liquide. Au moyen d'une flamme très petite, nous chauffons l'ampoule de soluté de façon à la faire éclater, puis nous faisons la correction de zéro. En effet, l'ampoule de soluté contient toujours un peu d'air et la correction de zéro est plus importante que précédemment. Puis nous replongeons avec précaution le manomètre dans le thermostat. Cette fois, l'équilibre entre la vapeur et le liquide est beaucoup plus long à atteindre et il faut compter une heure avant d'obtenir une pression constante. Nous recommençons la même gamme de température que précédemment. D. BONO (57) faisait une solution par manomètre. R. CARDINAUD, de notre laboratoire, a pensé qu'il était plus judicieux de faire avec un même manomètre plusieurs solutions (3 à 4) ; dans ce but, le réservoir (A) (fig. 13) est relié à plusieurs tubulures ou branches et dans chacune d'elles il y a une ampoule de soluté. Ceci donne au manomètre l'aspect d'une pieuvre. Les ampoules sont chauffées séparément, les autres étant calorifugées par de l'amiante et elles éclatent sous l'action de la chaleur ; la correction de zéro est répétée chaque fois. Nous avons toujours utilisé ce genre de manomètre.

Le système présente deux avantages :

1) Tout d'abord une économie de temps ; au lieu de préparer quatre manomètres, un seul est nécessaire.

2) Une seule mesure de la pression de solvant au lieu de quatre ; ceci est intéressant, car cette mesure n'est pas parfaitement reproductible.

D'autre part, il me semble pas qu'il y ait d'inconvénient. La correction de zéro augmente après chaque éclatement d'ampoule, ceci est dû à la présence d'air dans les ampoules ; mais, comme nous avons soin chaque fois de la déduire de la mesure de la pression, nous ne pensons pas que cela fausse nos mesures.

II. MESURES THERMODYNAMIQUES

Nous avons étudié le métacrésol dans différents solvants, en particulier dans le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane à 10, 20, 30, 40° C et le sulfure de carbone à 20° C.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que deux références (57) (58) sur le système métacrésol-tétrachlorure de carbone à 20° C. Sur les autres systèmes binaires formés avec du métacrésol, nous n'avons aucune référence (en thermodynamique). Par contre le phénol a été étudié dans différents solvants en particulier le système phénol-tétrachlorure de carbone a été étudié par WEISSENBERGER (59), BONO (57) et PRIGOGINE (60). Nous comparerons leurs résultats avec les nôtres relatifs au système métacrésol-tétrachlorure de carbone et nous en tirerons des conclusions sur leur degré respectif d'association.

1. Système métacrésol-tétrachlorure de carbone.

Les mesures isothermes à 20° C des pressions totales effectuées par BONO (57) et par nous-même sont les suivantes :

X_A : fraction molaire du métacrésol ;

P : pression totale.

ISOTHERME 20° C $\pm$ 0,01.

(A) MÉTACRÉSOL (B) TÉTRACHLORURE DE CARBONE
(PAR NOUS-MÊME).

ISOTHERMES 20° C $\pm$ 0,01° C.

(A) MÉTACRÉSOL (B) TÉTRACHLORURE DE CARBONE
(par BONO).

X_A fraction molaire	P mm Hg	P mm Hg corrigée
0,000	91,00	90,65
0,113	86,70	86,37
0,176	84,15	83,83
0,316	81,90	81,59
0,468	74,30	74,02
0,590	69,80	69,53
0,679	57,10	56,88
0,782	48,70	48,51

X fraction molaire	P mm Hg
0,0000	90,12
0,0210	89,76
0,0471	88,64
0,0732	87,64
0,0850	85,54
0,1553	85,37
0,1609	85,17
0,2565	84,97
0,3078	81,23
0,4285	76,80
0,4379	75,51
0,4962	71,90
0,5410	70,80
0,5413	60,73

Si nous disposons sur le même graphique les résultats de BONO et les nôtres pour l'isotherme à 20°C, nous voyons que les points obtenus se disposent sur une même courbe (fig. 14). Nous pouvons dire que nos résultats et ceux de BONO se correspondent aux erreurs expérimentales près. Ce sont ces erreurs que nous allons chercher à évaluer.

2. Précision des mesures.

La balance utilisée est au dixième de milligramme et, les ampoules ayant un poids compris entre 0,1 et 1 g, l'erreur sur la concentration est toujours inférieure au millième.

Ceci entraîne une erreur sur la pression de 0,05 mm Hg.

La température du thermostat étant fixée au centième de degré près, ceci correspond à une variation de 0,05 mm Hg sur la pression.

La pression est évaluée au cathétomètre au centième de millimètre près.

Voici un tableau des erreurs à 20°C :

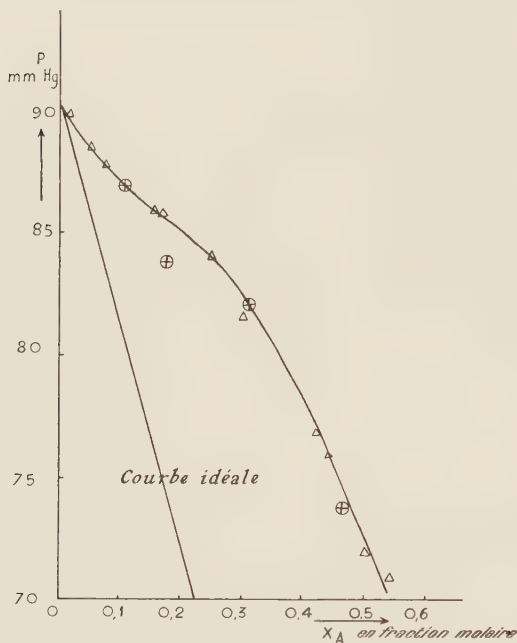


FIG. 14. — Système métacrésol-tétrachlorure de carbone isotherme à 20°C.

$P = f(X_A)$ ⊕ par BONO Δ par nous-même

DIFFÉRENTES ERREURS		CORRESPON- DANCE (en mm Hg)
Sur la concentration .	10 ⁻³ fraction molaire	0,05
Sur la température . .	10 ⁻² degré C	0,05
Sur la lecture de cathétomètre	10 ⁻² mm	0,01
Erreurs totales		0,11

3. Mesures et corrections.

Voici les tableaux de nos mesures brutes, corrections de zéro dans l'air liquide déduites. Les tableaux donnent les pressions totales aux différentes températures en fonction de la fraction molaire du métacrésol.

Il est nécessaire de faire d'autres corrections que la correction de zéro.

Lorsque nous évaluons une pression en millimètres de mercure, il est convenu que le mercure est à 0°C. Le manomètre étant entièrement dans le thermostat, le mercure prend la température de celui-ci. La pression par définition est égale au poids de la colonne de mercure $d_t g h$ où :

d_t : densité de mercure à la température t ;

g : accélération de la pesanteur (nous négligeons la correction gravimétrique car $g = 980,94$ à Paris et $980,665$ à Bruxelles) ;

h : hauteur mesurée au cathétomètre.

Si le mercure était à 0°C, la même pression correspondrait à une hauteur de colonne h' donnée par la relation :

$$d_t g h = d_0 g h' \quad [19]$$

TABLEAU I.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE
DE CARBONE.

N°	X _A fraction molaire	10° C P mm Hg	20° C P mm Hg	30° C P mm Hg	40° C P mm Hg
1	0,0000	55,890	90,46	140,90	213,80
2	0,0207	55,400	90,10	140,25	213,20
3	0,0470	55,100	89,00	139,20	210,10
4	0,0720	55,070	88,00	136,74	207,90
5	0,0840	55,030	87,30	135,90	205,90
6	0,1537	54,84	85,70	134,07	202,00
7	0,1592	54,70	85,50	133,60	202,20
8	0,2560	52,50	85,30	130,75	196,20
9	0,3056	50,30	81,54	127,00	188,90
10	0,4230	48,00	76,97	119,20	177,90
11	0,4346	47,20	75,80	117,00	171,00
12	0,4910	44,80	72,23	114,55	170,00
13	0,5350	44,10	71,10	110,80	163,40
14	0,5360	43,90	71,06	110,25	163,10

TABLEAU II.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE
A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.

N°	X _A fraction molaire	10° C P mm Hg	20° C P mm Hg	30° C P mm Hg	40° C P mm Hg
1	0,0000	47,90	77,92	121,40	185,00
2	0,0859	46,10	75,91	118,20	180,44
3	0,0950	45,80	75,68	117,82	179,88
4	0,2260	45,27	75,24	116,90	178,66
5	0,2890	45,07	74,70	115,90	175,70
6	0,3080	44,60	74,50	115,20	174,50
7	0,4350	43,60	72,84	112,55	170,15
8	0,4560	43,51	72,60	112,05	170,05
9	0,5430	43,05	70,22	108,64	164,14

TABLEAU III.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-SULFURE DE CARBONE
A 20° C.

N°	X fraction molaire	20° C P mm Hg
1	0,000	299,00
2	0,076	284,27
3	0,134	276,30
4	0,249	272,40
5	0,271	261,80
6	0,321	258,80
7	0,350	255,62
8	0,484	224,76

TABLEAU IV.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE
DE CARBONE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.
PRESSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS
APRÈS CORRECTION DE HAUTEUR MANOMÉTRIQUE.

N°	X _A fraction molaire	10° C P mm Hg	20° C P mm Hg	30° C P mm Hg	40° C P mm Hg
1	0,0000	55,84	90,12	140,22	212,34
2	0,0207	55,40	89,76	139,50	211,70
3	0,0470	55,10	88,64	138,52	208,60
4	0,0726	55,07	87,64	136,08	206,40
5	0,0840	55,03	85,86	135,20	204,40
6	0,1537	54,84	85,37	133,42	201,70
7	0,1592	54,60	85,17	132,90	200,60
8	0,2560	52,50	84,97	130,11	194,70
9	0,3056	50,70	81,23	126,38	187,90
10	0,4230	48,00	76,80	118,70	177,00
11	0,4346	47,20	75,51	116,43	175,90
12	0,4910	44,80	71,90	113,90	169,20
13	0,535	44,50	70,80	109,90	162,50
14	0,5360	43,90	70,73	109,27	162,30

TABLEAU V.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE
A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.
TENSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS
APRÈS CORRECTION DE HAUTEUR MANOMÉTRIQUE.

N°	X _A fraction molaire	10° C P mm Hg	20° C P mm Hg	30° C P mm Hg	40° C P mm Hg
1	0,0000	47,90	77,62	120,81	183,70
2	0,0859	46,10	75,62	117,62	179,15
3	0,0950	45,80	75,39	117,26	178,59
4	0,2260	45,27	74,95	116,33	177,38
5	0,2890	45,07	74,41	115,34	174,45
6	0,3080	44,60	74,21	114,64	173,27
7	0,4350	43,60	72,56	112,00	168,95
8	0,4560	43,51	72,32	111,50	168,83
9	0,5430	43,05	69,95	108,11	162,98

TABLEAU VI.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-SULFURE DE CARBONE
ISOTHERME A 20° C.
TENSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS
APRÈS LA CORRECTION DE HAUTEUR MANOMÉTRIQUE.

N°	X _A fraction molaire	20° C P mm Hg
1	0,000	297,87
2	0,076	283,20
3	0,134	275,26
4	0,249	271,37
5	0,271	260,81
6	0,321	257,82
7	0,350	254,65
8	0,484	223,91

$$h' = \frac{d_t}{d_o} h \quad [20]$$

et

$$\Delta h = h - h' \frac{d_o - d_t}{d_o} h \quad [21]$$

d_o = densité du mercure à 0° C.

La correction Δh est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

Dans les tableaux (IV, V, VI), nous donnons les valeurs des pressions des différents systèmes étudiés après avoir fait la correction de hauteur manométrique de la formule [21].

Il faut aussi envisager la correction du volume mort.

En effet la vapeur en équilibre avec le liquide a une composition différente de celle du liquide, car elle est constituée essentiellement de solvant. Il y a donc un léger détitrage de la phase liquide.

Celui-ci est calculé en considérant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait, le nombre de molécules-grammes par litre du solvant dans la vapeur est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta n_B = \frac{V}{22\,400} \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$$

P : la pression régnant dans le manomètre,

t : la température en degrés centigrades,

V : le volume du manomètre qui est évalué à la fin de l'expérience en pesant le poids d'eau remplissant le manomètre (la partie du manomètre où était le mercure est déduite).

Le volume trouvé est de 45 m³.

Nous trouvons :

$$\begin{aligned} n_B &= 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ à } 10^0 \text{ C} \\ &2,1 \cdot 10^{-4} \text{ à } 20^0 \text{ C} \\ &3 \cdot 10^{-4} \text{ à } 30^0 \text{ C} \\ &4,5 \cdot 10^{-4} \text{ à } 40^0 \text{ C} \end{aligned}$$

Comme par définition, la fraction molaire est égale à :

$$X_A = \frac{n_A}{n_B + n_A}$$

$$n_B = \frac{m}{M},$$

$$n_A = \frac{m'}{M'},$$

X_A : fraction molaire,

m' : poids de soluté dans l'ampoule,

m : poids de solvant dans l'ampoule,

M : poids de la molécule-gramme du solvant,

M' : poids de la molécule-gramme de soluté.

Il est nécessaire de recalculer ces fractions en prenant un nouveau volume de n'_B :

$$n'_B = n_B - \Delta n_B$$

La correction est d'autant plus importante que la température et la concentration sont plus élevées. Les tableaux VII, VIII montrent la variation du titre des divers systèmes étudiés quand on tient compte de la température d'expérience.

TABLEAU VII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE
DE CARBONE.

TABLEAU DES VALEURS DU TITRE DES SOLUTIONS
EN FRACTIONS MOLAIRES, EN FONCTION
DE LA TEMPÉRATURE.

N°	X _A (brut) fraction molaire	10° C X _A	20° C X _A	30° C X _A	40° C X _A
1	0,0207	0,02090	0,02100	0,02108	0,0211
2	0,0470	0,04705	0,04710	0,04730	0,04753
3	0,0726	0,0730	0,07321	0,07341	0,07375
4	0,0840	0,08450	0,08500	0,08560	0,08620
5	0,1537	0,15480	0,15530	0,15570	0,15650
6	0,1592	0,16020	0,16090	0,16110	0,16270
7	0,2560	0,25620	0,25650	0,25680	0,25910
8	0,3056	0,30700	0,30780	0,30980	0,31090
9	0,4237	0,42600	0,42850	0,42890	0,43170
10	0,4346	0,43610	0,43790	0,4394	0,44140
11	0,4910	0,49330	0,49620	0,49650	0,49850
12	0,5350	0,53810	0,54020	0,540310	0,54067

TABLEAU VIII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE.

TABLEAU DES VALEURS DU TITRE DES SOLUTIONS,
EXPRIMÉ
EN FRACTIONS MOLAIRES,
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

N°	X _A (brut) fraction molaire	10° C X _A	20° C X _A	30° C X _A	40° C X _A
1	0,0859	0,0865	0,0868	0,0872	0,0879
2	0,0950	0,0959	0,0963	0,0969	0,0981
3	0,2260	0,2277	0,2285	0,2297	0,2302
4	0,2890	0,2907	0,2916	0,2927	0,2944
5	0,3080	0,3090	0,3095	0,3110	0,3120
6	0,4350	0,4368	0,4382	0,4392	0,4412
7	0,4560	0,4578	0,4589	0,4601	0,4613
8	0,5430	0,5450	0,5461	0,5474	0,5509

III. EXPOSÉ BIBLIOGRAPHIQUE DES MÉTHODES DE CALCULS DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

Les différentes méthodes proposées utilisent toutes comme point de départ la relation de DUHEM-MARGULES. Il est donc bon de rappeler comment on établit cette relation.

1. Établissement de la relation de Duhem-Margules (56).

Il est possible de changer la composition d'une solution à température constante par deux chemins thermodynamiquement équivalents et ensuite d'égaliser les variations d'énergie libre.

On peut premièrement ajouter dX_A moles de composé A à une solution composée de $X_A + X_B$ moles des deux composés. L'augmentation d'énergie libre partielle molaire $\bar{F}_A$ peut être écrite sous la forme :

$$dX_A \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial X_A} \right)_T = \partial \bar{F}_A \quad [22]$$

D'autre part, on peut ajouter à $X_A + X_B$ moles de la solution de départ une quantité de la même solution contenant dX_A moles de A et dX_B de B :

$$dX_B = \frac{X_B}{X_A} dX_A \quad [23]$$

en distillant les dX_B moles de B, on obtient la même solution finale que précédemment. Le mélange des deux solutions de même composition comprenant respectivement $X_A + X_B$ et $(dX_A + dX_B)$ n moles laisse $\bar{F}_A$ inchangé tandis que, lors de la distillation, la variation de $\bar{F}_A$ est :

$$\partial \bar{F}_A = dX_B \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial X_B} \right)_T \quad [24]$$

Mais nous avons :

$$dX_B = \frac{X_B}{X_A} dX_A \quad [25]$$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial X_B} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X_B \partial X_A} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{F}_B}{\partial X_A} \right)_T \quad [26]$$

d'où :

$$X_A \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial X_A} \right)_T + X_B \left(\frac{\partial \bar{F}_B}{\partial X_A} \right)_T = 0 \quad [27]$$

et en divisant par $X_A + X_B$ et en posant $\partial X_B = -\partial X_A$

$$X_A \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial X_A} \right)_T = X_B \left(\frac{\partial \bar{F}_B}{\partial X_B} \right)_T \quad [28]$$

Si nous avons considéré les variations de $\bar{F}_B$, nous aurions obtenu le même résultat.

Or :

$$\bar{F}_A - \bar{F}_A^0 = RT \log A = RT \log \frac{f_A}{f_A^0} \quad [29]$$

donc :

$$X_A RT \frac{\partial \log f_A}{\partial X_A} + X_B RT \frac{\partial \log f_B}{\partial X_A} = 0 \quad [30]$$

Si les vapeurs sont assimilables aux gaz parfaits, on peut écrire, en divisant par RT :

$$X_A \frac{\partial \log P_A}{\partial X_A} + X_B \frac{\partial \log P_B}{\partial X_A} = 0 \quad [31]$$

Cette relation est, avec la condition précédente, valable quels que soient les écarts aux lois des solutions idéales.

2. Méthode de Prigogine. Résolution par les développements limités (5).

En intégrant l'équation de DUHEM (6I) :

$$X_B \frac{\partial \log f_B}{\partial X_B} = X_A \frac{\partial \log f_A}{\partial X_A} \quad [32]$$

en terme d'une série exponentielle, on a :

$$\log f_B = \sum_i a_i X_A^i \quad [33]$$

Les exposants i peuvent être ou non des nombres entiers. PRIGOGINE démontre ⁽¹⁾ que, sauf

⁽¹⁾ PRIGOGINE. — Thermodynamique, p. 357.

dans le cas des électrolytes forts, la puissance la moins élevée de X_A qui figure dans cette formule est égale ou supérieure à 2.

PRIGOGINE a établi une relation en combinant les équations [32] et [33], qui permet de calculer f_A à partir de f_B , soit :

$$\log f_A = \sum_i a_i X_A^{\gamma_i} - i \frac{a_i}{\gamma_i - 1} (\gamma_i X_A^{\gamma_i - 1} - 1) \quad [34]$$

en représentant le logarithme des coefficients d'activité par un développement en série par rapport aux puissances entières du titre, il obtient :

$$\log f_B = a_2 X_B^2 + a_3 X_B^3 + a_4 X_B^4, \dots \quad [35]$$

et de la formule [34], après quelques calculs, il obtient pour le système symétrique :

$$\log f_A = \left(a_2 + \frac{3}{2} a_3 + 2 a_4 \right) X_B^2 - \left(a_3 + \frac{8}{3} a_4 \right) X_B^3 + a_4 X_B^4 \quad [36]$$

De même, pour le système dissymétrique, on obtient :

$$\log f_A = \left(a_2 + \frac{3}{2} a_3 + 2 a_4 \right) X_B^2 - \left(a_3 + \frac{8}{3} a_4 \right) X_B^3 + a_4 X_B^4 - \left(a_2 + \frac{1}{2} a_3 + \frac{1}{3} a_4 \right) \quad [37]$$

$\log f_A$ devient donc un développement en série par rapport aux puissances entières de X_B , le coefficient de X_B dépend toujours non seulement de a_2 mais encore de a_3 et a_4 ; il importe donc de connaître tous ces coefficients avec la plus grande précision et c'est l'inconvénient de cette méthode.

L'utilisation de développement en série a permis d'obtenir les pressions partielles p_A et p_B lorsqu'on connaît la pression totale de la solution en fonction de son titre en soluté. PRIGOGINE, en se limitant au terme en X_A , donne :

$$P = p_B^0 X_B f_B + p_A^0 X_A f_A \quad [38]$$

$$P = p_B^0 X_B \exp. (a_2 X_B^2 + a_3 X_B^3) + p_A^0 X_A^3 \exp. \left[\left(a_2 + \frac{3}{2} a_3 \right) X_B^2 - a_3 X_B \right] \quad [39]$$

On peut alors calculer a_2 et a_3 à partir de la courbe des pressions totales.

Cette méthode est bien adaptée pour les solutions présentant des écarts faibles aux lois des solutions parfaites.

En ne gardant que a_2 dans la formule [39] et en développant jusqu'au second terme de série exponentielle, on trouve :

$$a_2 = \frac{P - P^*}{X_B X_A p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) X_B} \quad [40]$$

où P^* est la valeur de P correspondant à une solution parfaite, c'est-à-dire :

$$P = p_B^0 X_B + p_A^0 X_A \quad [41]$$

Dans ce cas la mesure de la pression totale donne directement la valeur a_2 .

Nous avons essayé d'utiliser cette méthode pour le système binaire métacrésol-tétrachlorure de carbone.

Nous avons utilisé les équations [35] et [36]. Dans l'équation [35] nous connaissons f_B , $\left(f_B = \frac{p_B}{p_B^0 X_B} \right)$

MÉTHODE DE PRIGOGINE
 ET RÉSULTATS TROUVÉS POUR NOS CALCULS.
 Premier exemple

X_A	0,0207	f_B	1,017	$\log f_B$	0,00732	$a_2 = 46,802$
	0,0470		1,032		0,01368	$a_3 = -692,55$
	0,0726		1,048		0,02061	$a_4 = 1\ 404,33$

Deuxième exemple

X_A	0,0732	f_B	1,0492	$\log f_B$	0,02086	$a_2 = 10,026$
	0,0850		1,0533		0,02255	$a_3 = -117,37$
	0,1604		1,1282		0,05238	$a_4 = 1\ 674,05$

et X_A ; nous pouvons donc former un système de trois équations pour trois concentrations de X_A différentes et connues. En résolvant ces systèmes on détermine les valeurs des coefficients inconnus a_2 , a_3 et a_4 .

En reportant ces valeurs de a_2 , a_3 et a_4 dans l'équation [36], on en déduit $\log f_A$.

En utilisant différents triplets de concentrations dans les formules [35] et [36], on trouve des valeurs très variables pour les coefficients a_2 , a_3 et a_4 comme le montre le tableau ci-contre. Il semble donc que cette méthode de calcul ne soit pas applicable au système métacrésol-tétrachlorure de carbone.

3. Méthode de Boissonnas (62).

Si les deux constituants sont volatils, on déduit la mesure de la pression totale par le calcul des pressions partielles. Soit l'équation de DUHEM (56) mise sous la forme :

$$\frac{\partial p_B}{\partial X_B} = \frac{p_B}{X_B} \quad [42]$$

$$\frac{\partial p_A}{\partial X_A} = \frac{p_A}{X_A}$$

où p_A et p_B sont les pressions de vapeur partielles, X_A et X_B les fractions moléculaires des composants.

La connaissance de la pression totale $P = p_A + p_B$ en fonction de la fraction molaire X_A permet le calcul de p_A et de p_B . En effet dans l'équation ci-dessus, si on remplace p_B par $P - p_A$ et ∂X_B par $-\partial X_A$, on a :

$$\frac{\partial p_A}{\partial X_A} = \frac{\partial P}{\partial X_A} \frac{1}{1 + \frac{p_B X_A}{p_A X_B}} \quad [43]$$

P et $\frac{\partial P}{\partial X_A}$ étant mesurés, l'équation [43] montre que, si l'on connaît p_A pour une concentration X_A (différente de 0 et 1), l'on connaît aussi la pente $\frac{\partial p_A}{\partial X_A}$. Ceci n'est pas possible dans notre cas, car p_A est négligeable et $\frac{p_B}{p_A}$ nul.

4. Méthode utilisée par Bono (57).

C'est la méthode que nous avons employée car elle s'applique aux systèmes comprenant un corps non volatil. Dans ce cas-là, la pression partielle du solvant peut être assimilée à la pression totale, la pression partielle du soluté étant négligeable.

Le coefficient d'activité du corps B est aussi facile à déterminer d'après la relation :

$$f_B = \frac{p_B}{p_B^0 X_B} = \frac{P}{p_B^0 X_B} \quad [44]$$

p_B^0 représente la tension de vapeur du solvant pur.

La relation de DUHEM-MARGULES sous sa forme différentielle :

$$X_A \Delta \log f_A + X_B \Delta \log f_B = 0 \quad [45]$$

nous donne les variations de $\log f_A$ dans un intervalle variable 0,005 ou 0,010, donc de concentration assez faible ; pour obtenir $\log f_A$, il faut connaître f_A pour une valeur donnée de x_A , par exemple pour $X_A = 0$. Il faut donc tout d'abord préciser la valeur de f_A pour $X_A = 0$.

La relation de DUHEM-MARGULES (56) a été établie pour le système de référence symétrique, c'est-à-dire $X_A = 1$ et $X_B = 1$, où :

$$f_A = \frac{P_A}{P_A^0 X_A} \quad [46]$$

Mais, d'une part, nous ne pouvons pas évaluer avec précision P_A^0 , la pression du soluté pur étant inférieure à 1 mm Hg ; d'autre part, lorsque X_A tend vers 0, f_A aussi tend vers 0.

BONO a montré que la relation était encore valable dans le système de référence dissymétrique où :

$$\begin{aligned} f_{(A)} &= \dots\dots\dots K f_A \\ \log f_{(A)} &= \log K + \log f_A \end{aligned} \quad [47]$$

et : $\log f_{(A)} = \log f_A$

Dans le système de référence dissymétrique :

$$\begin{aligned} f_{(A)} &= 1 & \text{lorsque } X_A &= 0 \\ f_B &= 1 & \text{lorsque } X_B &= 1 \end{aligned}$$

Ceci lui permet donc d'avoir le point de départ de son calcul. En effet, voici comment il opère :

Il trace d'abord une courbe idéale $P = f(X_A)$ à partir de ces points expérimentaux. Il partage ensuite l'axe des abscisses X_A en intervalles égaux de 0,025 et il prend sur la courbe tracée précédemment les valeurs correspondantes de la pression totale qui est ici assimilée à la pression partielle du solvant B.

Ceci lui permet le calcul des coefficients d'activité f_B et de leur logarithme. Ensuite, pour calculer $\log f_{(A)}$, il opère de proche en proche en utilisant la relation :

$$\Delta \log f_A = - \frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B \quad [48]$$

Il calcule d'abord $\Delta \log f_B$ dans l'intervalle 0-0,025. Comme pour $X_A = 0$, $f_B = 1$ et $\log f_B = 0$, il a directement la valeur du $\log f_B$ pour $x_A = 0,025$.

Il calcule ensuite $\Delta \log f_B$ dans l'intervalle 0,025-0,050 et, par suite, $\log f_B$ pour la valeur $X_A = 0,050$ à partir de celle calculée pour $X_A = 0,025$.

Connaissant $f_{(A)}$ et f_B , il peut alors calculer le rapport $\alpha = \frac{f_{(A)}}{X_B}$ et le comparer avec l' α spectroscopique.

CRITIQUE

1. Influence de la précision aux faibles concentrations.

Bien que l'équation de DUHEM-MARGULES soit théoriquement irréprochable, l'application sous la forme :

$$\Delta \log f_{(A)} = - \frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B \quad [49]$$

n'est pas satisfaisante, car elle amplifie en quelque sorte les erreurs. Ceci est particulièrement sen-

sible pour les solutions diluées où une faible erreur sur $\Delta \log f_B$ entraîne une grosse erreur sur $\Delta \log f_{(A)}$ car $\Delta \log f_B$ est multiplié par $\frac{X_B}{X_A}$ facteur qui tend vers l'infini quand la concentration en corps A tend vers zéro. De plus, étant donné que nous procédons par accroissements finis, ces erreurs s'ajoutent les unes aux autres et, pour les solutions concentrées, de gros écarts sont observés.

Nous avons voulu illustrer ceci par un exemple précis avec le système métacrésol-tétrachlorure de carbone à 20° C. Tout d'abord, nous constatons que, pour les solutions diluées ($X_A < 0,15$), les résultats expérimentaux sont dispersés. Ainsi il est possible de tracer deux courbes extrêmes et une courbe moyenne respectant les points expérimentaux.

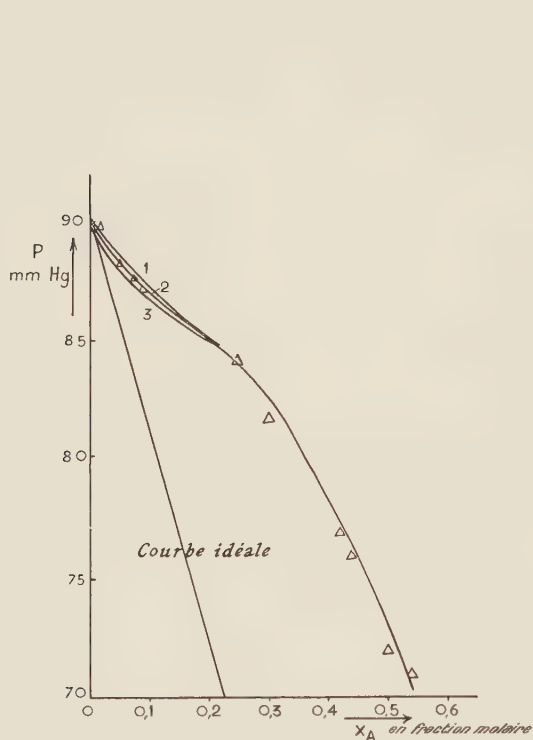


FIG. 15. — Système métacrésol-tétrachlorure de carbone $P = f(X_A)$ isotherme à 20° C.

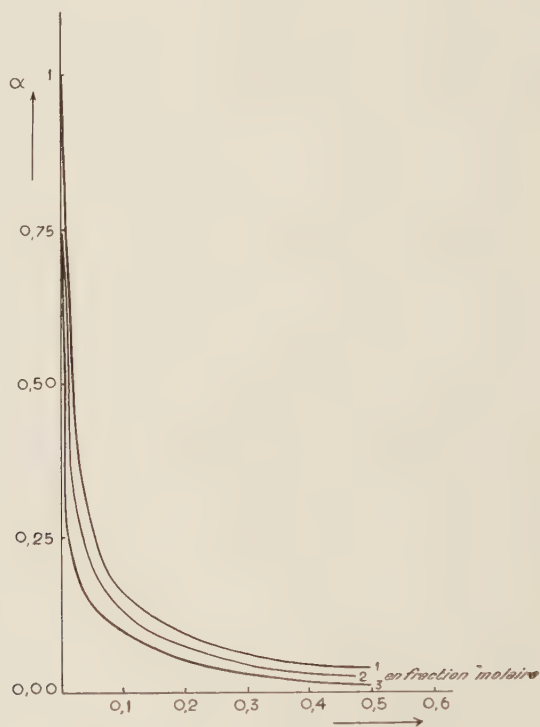


FIG. 16. — Système métacrésol-tétrachlorure de carbone $\alpha = f(X_A)$ isotherme à 20° C.

Représentation des variations de $\alpha = f(X_A)$ selon l'interprétation des valeurs expérimentales de la pression totale aux faibles concentrations.

- (1) courbe maximale. (2) courbe moyenne.
(3) courbe minimale.

Nous faisons ensuite les calculs correspondant aux trois courbes. Nous constatons que, ces courbes présentant de faibles écarts ($P < 0,15$ mm Hg), le résultat final, c'est-à-dire le coefficient d'activité $f_{(A)}$ du soluté est fortement modifié, de l'ordre de 50 % pour les solutions concentrées. Nous avons tracé sur la figure 15 les trois courbes $P = f(X_A)$ possibles pour les solutions diluées ($X_A < 0,15$). Ce sont les parties de la courbe 1, 2, 3.

Nous déterminons ainsi trois tracés auxquels nous faisons correspondre les calculs du coefficient d'activité.

Dans les tableaux IX, X et XI, nous indiquons les calculs relatifs à chacune de ces parties.

Nous représentons sur la figure 16 les coefficients d'activité déterminés à l'aide de chaque tracé 1, 2 et 3 et il est facile de noter l'influence de la précision des mesures pour les solutions diluées.

Dans les tableaux suivants et ceux de même type de la suite de cet ouvrage, les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

X_A : fraction molaire du constituant A métacrésol ;

X_B : $1 - X_A$, fraction molaire du constituant B solvant ;

P : la pression en millimètres de mercure, trouvée à partir des mesures thermodynamiques ;

$\frac{X_B}{X_A}$: rapport de la concentration du solvant sur celle du soluté exprimée en fraction molaire ;

$f_B = \frac{p}{X_B p^0}$, coefficient d'activité du solvant ;

p^0 : la pression du solvant en millimètres de mercure ;

$\Delta \log f_B$: variation du logarithme du coefficient d'activité du solvant ;

$\Delta \log f_{(A)} = -\frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B$;

$f_{(A)}$: coefficient d'activité du métacrésol ;

$\alpha = \frac{f_{(A)}}{f_B}$: coefficient d'activité de la solution.

TABLEAU IX.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
VALEURS CALCULÉES A PARTIR DE LA COURBE $P = f(X_A)$, n° 3 (fig. 15).

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	90,03	199	1,0040	0,00173	0,00173	0,34427 (0,0455)	$\bar{1},65573$	0,452	0,450
0,010	0,990	89,85	99	1,0070	0,00303	0,00130	0,12870 (0,060)	$\bar{1},48153$	0,303	0,300
0,020	0,980	89,45	49	1,0128	0,00553	0,00250	0,12250 (0,057)	$\bar{1},20903$	0,199	0,190
0,040	0,960	88,80	24	1,0264	0,01132	0,00579	0,13896	$\bar{1},10287$	0,126	0,122
0,060	0,940	88,15	15,66	1,0405	0,01724	0,00592	0,09270	$\bar{1},01017$	0,102	0,098
0,080	0,920	87,50	11,50	1,0553	0,02337	0,00613	0,07049	$\bar{2},93968$	0,087	0,082
0,100	0,900	86,90	9	1,0714	0,02994	0,00557	0,05013	$\bar{2},88955$	0,077	0,072
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,01877	0,10623	$\bar{2},78332$	0,061	0,054
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02777	0,09108	$\bar{2},69224$	0,049	0,041
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	$\bar{2},62276$	0,042	0,033
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05095	$\bar{2},57811$	0,037	0,028
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,03785	$\bar{2},53396$	0,034	0,025
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	$\bar{2},50239$	0,032	0,022
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	$\bar{2},47431$	0,030	0,019
0,500	0,500	72,50	1,00	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	$\bar{2},44880$	0,088	0,017

2. Influence du choix de l'échelle d'intégration.

Par ailleurs, la valeur des accroissements finis et, en particulier celle du premier accroissement fini, joue un grand rôle ; en effet, si nous intégrons la relation :

$$-\Delta \log f_{(A)} = \frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B \quad [50]$$

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABLEAU X.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
VALEURS CALCULÉES A PARTIR DE LA COURBE $P = f(X_A)$, n° 2 (fig. 15).

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	— (,0187)	—	1,000	1,000
0,005	0,995	89,80	199	1,0014	0,000606	0,000606	0,12059 (0,0310)	1,86069	0,725	0,723
0,010	0,990	89,60	99	1,0042	0,00182	0,00121	0,12018 (0,0546)	1,70944	0,519	0,509
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00224	0,10976 (0,0428)	1,54506	0,351	0,347
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,13872	1,36355	0,231	0,225
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,08895	1,27460	0,188	0,181
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,07613	1,19847	0,158	0,150
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,06120	1,13727	0,137	0,128
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,4871	0,01977	0,11190	1,02537	0,106	0,095
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,7148	0,02277	0,09108	2,93429	0,086	0,073
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	2,86481	0,073	0,059
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05059	2,81386	0,065	0,050
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,03785	2,77601	0,060	0,044
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	2,74444	0,055	0,038
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	2,71636	0,052	0,034
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	2,69085	0,049	0,030

TABLEAU XI.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
VALEURS CALCULÉES A PARTIR DE LA COURBE $P = f(X_A)$, n° 1 (fig. 15).

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	— (0,0187)	—	1,000	1,000
0,005	0,995	89,80	199	1,0014	0,00006	0,000606	0,12059 (0,0121)	1,87941	0,758	0,756
0,010	0,990	89,40	99	1,0020	0,00087	0,00026	0,02613 (0,0509)	1,83116	0,678	0,676
0,020	0,980	88,95	40	1,0071	0,00307	0,00220	0,10780 (0,0570)	1,67237	0,470	0,466
0,040	0,960	88,10	24	1,0183	0,00788	0,00481	0,11544	1,49992	0,316	0,310
0,060	0,940	87,50	15,66	1,0328	0,01402	0,00614	0,09615	1,40377	0,253	0,244
0,080	0,920	86,95	11,50	1,0487	0,02076	0,00674	0,07751	1,32626	0,212	0,202
0,100	0,900	86,55	9	1,0670	0,02776	0,00700	0,06300	1,26326	0,183	0,171
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,02095	0,11857	1,14469	0,139	0,124
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,09108	1,05361	0,113	0,095
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	2,98413	0,096	0,077
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05095	2,93318	0,086	0,065
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,03785	2,89533	0,078	0,057
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	2,86376	0,073	0,050
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	2,83568	0,072	0,047
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	2,81017	0,064	0,040

nous obtenons comme BEATTY et CALINGEART (8) l'ont montré :

$$\log f_{(A)} = \int_{X_A=0}^{X_A=1} \frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B \quad [51]$$

$\log f_{(A)}$ représente aussi l'aire comprise entre la courbe représentative de la fonction :

$$\frac{X_B}{X_A} = f(\log f_B) \quad [52]$$

et l'axe des abscisses $\log f_B$ (voir la courbe sur la figure 17) ; or l'adoption d'accroissements finis transforme cette fonction en courbe discontinue et revient à négliger une partie de cette aire, partie d'autant plus importante que les accroissements considérés sont plus grands. De plus, quelque soit la grandeur des accroissements considérés il y a toujours au voisinage de l'origine ($\log f_B \rightarrow 0$) une partie de cette aire que nous ne pensons pas évaluer exactement, car le rapport $\frac{X_B}{X_A}$ tend vers

l'infini alors que X_B et $\log f_B$ tendent vers zéro.

L'aire comprise entre cette branche asymptotique et l'axe $\frac{X_B}{X_A}$ est particulièrement délicate à déterminer.

On peut premièrement négliger cette partie et ne prendre pour le premier intervalle que le rectangle de côté $\frac{X_B}{X_A}$ et $\log f_B$; cela revient à supposer que, pour toutes les concentrations inférieures à la valeur X_A du premier intervalle, $\log f_B$ est nul, c'est-à-dire que f_B est égal à 1 et que la solution est idéale. Or il semble que, même aux faibles concentrations, il y ait des écarts à l'idéalité.

L'erreur faite en négligeant cette partie de l'aire est d'autant plus importante que le premier intervalle représente une concentration plus grande.

Nous avons premièrement cherché quelle était la valeur de l'intervalle $\Delta \log f_B$ nous donnant les écarts les plus faibles. Si, par exemple, le premier intervalle était de 0,020, nous trouvons que, pour $X_A = 0,50$, α serait égal à 0,040. Si, par contre, le premier intervalle était de 0,002, la valeur de α pour $X_A = 0,5$ ne serait plus que 0,021.

Nous avons cherché ensuite à ne pas négliger totalement cette aire et à tenir compte du triangle rectangle compris entre l'axe $\frac{X_B}{X_A}$, la droite parallèle à l'axe des abscisses d'ordonnée $\frac{X_B}{X_A}$ et la tangente à la courbe au point d'abscisse $\frac{X_B}{X_A}$ (fig. 17).

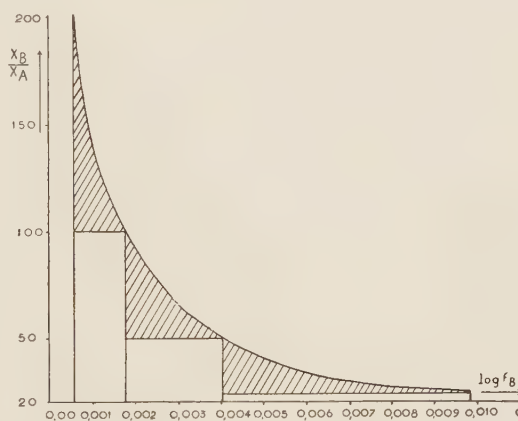
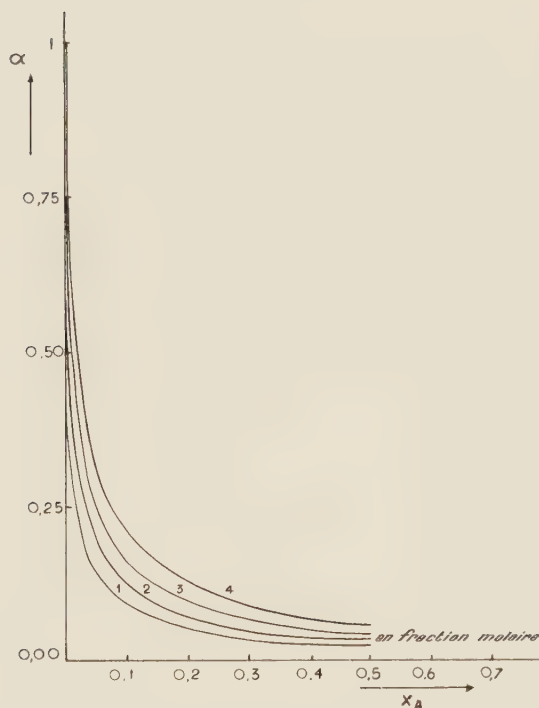


FIG. 17.

Système métacrésol-tétrachlorure de carbone.

Courbe $\frac{X_B}{X_A} = f(\log f_B)$

X_A et $X_B = 1 - X_A$ correspondent à la valeur du premier intervalle. Les écarts entre les valeurs de α des solutions concentrées sont alors réduits.



PREMIER INTERVALLE $\log f_B$ choisi	VALEURS DE α CORRESPONDANTES A LA CONCENTRATION $X_A = 0,5$
0,020	0,040
0,010	0,034
0,005	0,030
0,002	0,021

FIG. 18. — Système métacrésol-tétrachlorure de carbone. Différentes courbes $\alpha = f(X_A)$ selon l'intervalle d'intégration

1. $\Delta \log f_B = 0,002$
2. $\Delta \log f_B = 0,005$
3. $\Delta \log f_B = 0,010$
4. $\Delta \log f_B = 0,020$

Dans les tableaux XII, XIII, XIV et XV nous avons systématiquement fait croître le premier intervalle de $X_A = 0,002$ à $X_A = 0,020$ afin d'apprécier les variations que cela entraîne et de préciser quel est le meilleur intervalle possible.

Pour montrer l'influence de la surface du premier intervalle, nous indiquons entre parenthèses la valeur de l'aire de ce triangle dans les tableaux.

Finalement nous avons fait tous nos calculs en prenant comme premier intervalle $X_A = 0,005$. Cet intervalle nous semble en effet le plus correct.

Signalons aussi que le fait de négliger la pression partielle du soluté (métacrésol) n'est possible que si cette pression partielle est inférieure à l'erreur sur les mesures de pression. Ceci est vérifié même à 40° C dans le cas du métacrésol comme soluté.

Comme nous venons de le montrer, cette méthode est loin d'être parfaite. Néanmoins, c'est la seule qui nous a semblé convenir pour notre cas particulier, où un corps a une tension de vapeur négligeable.

Pour pouvoir l'appliquer, il faut connaître particulièrement bien la courbe des pressions pour les solutions diluées, car toutes les erreurs commises sont multipliées par le facteur $\frac{X_B}{X_A}$ qui est d'autant plus grand que la solution est plus diluée.

Sur la figure 18, nous représentons les différentes courbes $\alpha = f(X_A)$ isothermes à 20° C que nous tirons de ces tableaux. Nous voyons la grande influence du choix du premier intervalle d'intégration.

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABEAU XII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ AVEC, COMME PREMIER INTERVALLE, $X_A = 0,002$.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,002	0,998	90,05	499	1,0012	0,00052	0,00052	0,25948 (0,0192)	$\bar{1},74052$	0,550	0,549
0,005	0,995	89,80	199	1,0014	0,000606	0,000086	0,01711 (0,0311)	$\bar{1},70416$	0,506	0,505
0,010	0,990	89,60	99	1,0042	0,00182	0,00121	0,12018 (0,0546)	$\bar{1},55291$	0,357	0,355
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00224	0,10976 (0,0428)	$\bar{1},38859$	0,244	0,241
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,13872	$\bar{1},20708$	0,161	0,157
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,08895	$\bar{1},11813$	0,128	0,123
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,07613	$\bar{1},04200$	0,110	0,104
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,06120	$\bar{2},98080$	0,095	0,089
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,01977	0,11190	$\bar{2},86890$	0,074	0,066
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,09108	$\bar{2},77782$	0,060	0,050
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	$\bar{2},70834$	0,050	0,040
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05095	$\bar{2},65739$	0,045	0,034
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,19697	0,02046	0,03785	$\bar{2},61954$	0,042	0,030
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	$\bar{2},58797$	0,039	0,027
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	$\bar{2},55989$	0,036	0,023
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	$\bar{2},53438$	0,034	0,021

TABEAU XIII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
CALCULS DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ AVEC, COMME PREMIER INTERVALLE, $X_A = 0,005$.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	89,80	199	1,0014	0,000606	0,0000606	0,0187 (0,0187)	$\bar{1},86069$	0,725	0,723
0,010	0,990	89,60	99	1,0042	0,00182	0,00121	0,12059 (0,0311)	$\bar{1},70944$	0,512	0,509
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00224	0,12018 (0,054)	$\bar{1},54506$	0,351	0,347
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,10976 (0,0428)	$\bar{1},36355$	0,231	0,225
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,13872	$\bar{1},27460$	0,188	0,181
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,08895	$\bar{1},19847$	0,158	0,150
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,07613	$\bar{1},13727$	0,137	0,128
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,01977	0,06120	$\bar{1},02537$	0,106	0,095
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,11190	$\bar{2},93429$	0,086	0,073
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,09108	$\bar{2},86481$	0,073	0,059
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,06948	$\bar{2},81386$	0,065	0,050
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,05095	$\bar{2},77601$	0,060	0,044
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03785	$\bar{2},74444$	0,055	0,038
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,03157	$\bar{2},71636$	0,052	0,034
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02808	$\bar{2},69085$	0,049	0,030

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABLEAU XIV.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
CALCULS DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ AVEC, COMME PREMIER INTERVALLE, $X_A = 0,010$.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,010	0,990	89,60	99	1,0042	0,00182	0,00182	(0,0514) 0,18018 (0,0546)	1,76840	0,589	0,584
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00224	0,10976 (0,0429)	1,60402	0,402	0,398
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,13872	1,42251	0,265	0,259
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,08895	1,32356	0,211	0,203
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,07613	1,24743	0,177	0,168
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,06120	1,18623	0,154	0,144
0,150	0,850	85,70	5,66	1,11870	0,04871	0,01977	0,11190	1,07432	0,119	0,106
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,09108	1,08325	0,096	0,081
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	1,01377	0,082	0,066
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05096	1,06282	0,073	0,056
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3707	0,13697	0,02046	0,03785	1,02497	0,067	0,049
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03103	1,079340	0,062	0,043
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	1,06532	0,058	0,038
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	1,03981	0,055	0,034

TABLEAU XV.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C.
CALCULS DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ AVEC, COMME PREMIER INTERVALLE, $X_A = 0,020$.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00406	(0,1403) 0,19894 (0,0428)	1,66073	0,458	0,435
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,13872	1,47923	0,301	0,294
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,08895	1,30028	0,240	0,237
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,07613	1,31415	0,206	0,195
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,06120	1,25205	0,179	0,167
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,01977	0,11190	1,14105	0,138	0,123
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,09108	1,04997	0,112	0,095
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	1,08049	0,095	0,077
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05059	1,02900	0,085	0,065
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,03785	1,089205	0,078	0,057
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	1,06048	0,072	0,050
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	1,03240	0,068	0,045
0,500	0,500	72,50	1	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	1,06689	0,064	0,040

IV. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

Nous groupons sous forme de tableaux les résultats de nos expériences ainsi que les calculs que nous leur avons appliqués.

Nous tenons compte des remarques que nous avons détaillées dans les pages précédentes.

Dans ces tableaux les abréviations employées ont les mêmes significations que celles indiquées dans la page 37.

Nous avons étudié trois systèmes dont voici les résultats expérimentaux.

Système métacrésol-tétrachlorure de carbone.

Isotherme à	10° C	tableau	XVI
—	20° C	—	XVII
—	30° C	—	XVIII (fig. 19)
—	40° C	—	XIX

Système métacrésol-cyclohexane.

Isotherme à	10° C	tableau	XX
—	20° C	—	XXI
—	30° C	—	XXII (fig. 20)
—	40° C	—	XXIII

Système métacrésol-sulfure de carbone.

Isotherme à	20° C	tableau	XXIV (fig. 21)
-------------	-------	---------	----------------

TABLEAU XVI.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 10° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f(A)$	$f(A)$	$f(A)/f_B$
0,000	1,000	55,85	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	55,65	199	1,0016	0,00069	0,00069	(0,0084) 0,13731 (0,0300)	1,85432	0,715	0,713
0,010	0,990	55,50	99	1,0039	0,00169	0,00100	0,09900 (0,0525)	1,72532	0,531	0,528
0,020	0,980	55,35	49	1,0114	0,00492	0,00323	0,15827 (0,0631)	1,51457	0,327	0,323
0,040	0,960	55,05	24	1,0269	0,01153	0,00661	0,15864	1,29280	0,196	0,191
0,060	0,940	54,70	15,66	1,0421	0,01791	0,00638	0,09991	1,19289	0,156	0,149
0,080	0,920	54,47	11,50	1,0602	0,02539	0,00748	0,08602	1,10687	0,128	0,121
0,100	0,900	54,25	9	1,0794	0,03317	0,00778	0,07002	1,03685	0,109	0,101
0,150	0,850	53,70	5,66	1,1313	0,05358	0,02041	0,11552	2,92133	0,083	0,073
0,200	0,800	53,05	4	1,1875	0,07463	0,02105	0,08420	2,83713	0,069	0,058
0,250	0,750	52,20	3	1,2464	0,09566	0,02103	0,06309	2,77404	0,059	0,047
0,300	0,700	51,20	2,33	1,3098	0,11720	0,02154	0,05019	2,72358	0,053	0,040
0,350	0,650	50,00	1,85	1,3775	0,13908	0,02188	0,04048	2,68337	0,048	0,035
0,400	0,600	48,60	1,50	1,4505	0,16152	0,02244	0,03366	2,64971	0,044	0,030
0,450	0,550	47,00	1,22	1,5303	0,18478	0,02326	0,02837	2,62137	0,042	0,027
0,500	0,500	45,20	1	1,6189	0,20922	0,02444	0,02444	2,59690	0,040	0,024

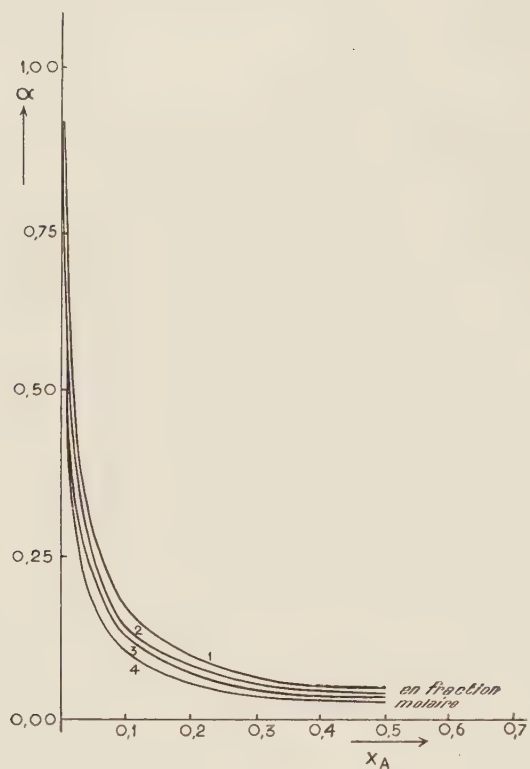


FIG. 19. — Système métacrésol-tétrachlorure de carbone, différents isothermes de la courbe $\alpha = f(X_A)$.

La courbe (1) isotherme à 40° C.
 La courbe (2) isotherme à 30° C.
 La courbe (3) isotherme à 20° C.
 La courbe (4) isotherme à 10° C.

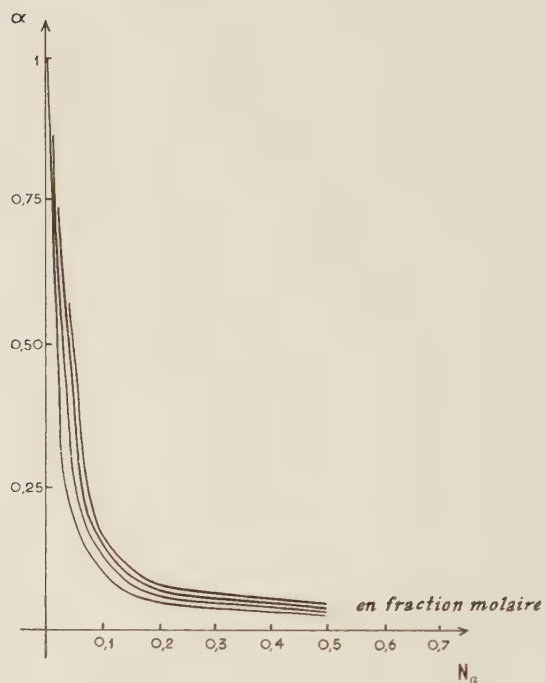


FIG. 20. — Système métacrésol-cyclohexane isothermes des courbes $\alpha = f(X_A)$.

(1) isotherme 40° C.
 (2) isotherme 30° C.
 (3) isotherme 20° C.
 (4) isotherme 10° C.

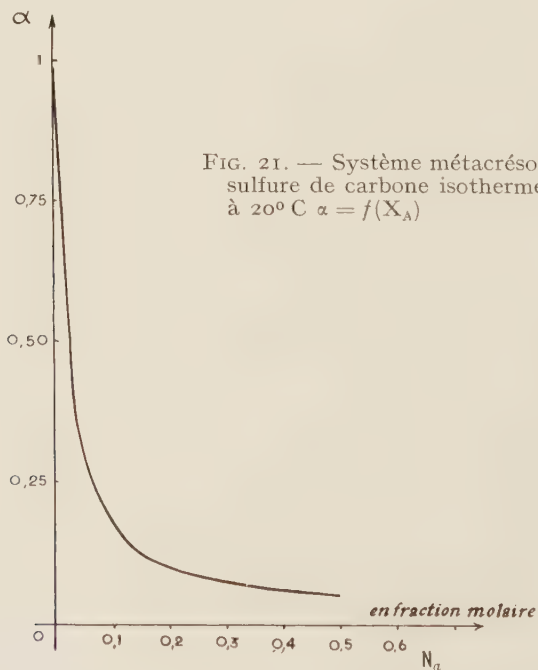


FIG. 21. — Système métacrésol sulfure de carbone isotherme à 20° C $\alpha = f(X_A)$

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABLEAU XVII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 20° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	90,12	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	89,80	199	1,0014	0,000606	0,000606	(0,0187) 0,12059	1,86069	0,725	0,723
0,010	0,990	89,60	99	1,0042	0,00182	0,00121	(0,0311) 0,12018	1,70944	0,512	0,509
0,020	0,980	89,15	49	1,0094	0,00406	0,00224	(0,054) 0,10976 (0,0428)	1,54506	0,351	0,347
0,040	0,960	88,50	24	1,0229	0,00984	0,00578	0,13872	1,36355	0,231	0,225
0,060	0,940	87,80	15,66	1,0364	0,01552	0,00568	0,08895	1,27460	0,188	0,181
0,080	0,920	87,25	11,50	1,0523	0,02214	0,00662	0,07613	1,19847	0,158	0,150
0,100	0,900	86,70	9	1,0689	0,02894	0,00680	0,06120	1,13727	0,137	0,128
0,150	0,850	85,70	5,66	1,1187	0,04871	0,01977	0,11190	1,02537	0,106	0,095
0,200	0,800	85,00	4	1,1789	0,07148	0,02277	0,09108	2,93429	0,086	0,073
0,250	0,750	84,05	3	1,2435	0,09464	0,02316	0,06948	2,86481	0,073	0,059
0,300	0,700	82,50	2,33	1,3077	0,11651	0,02187	0,05095	2,81386	0,065	0,050
0,350	0,650	80,30	1,85	1,3708	0,13697	0,02046	0,03785	2,77601	0,060	0,044
0,400	0,600	77,80	1,50	1,4388	0,15800	0,02103	0,03157	2,74444	0,055	0,038
0,450	0,550	75,20	1,22	1,5171	0,18102	0,02302	0,02808	2,71636	0,052	0,034
0,500	0,500	72,50	1,60	1,6089	0,20653	0,02551	0,02551	2,69085	0,049	0,030

TABLEAU XVIII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 30° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	140,22	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	139,75	199	1,0016	0,00069	0,00069	(0,0159) 0,13731	1,84678	0,703	0,702
0,010	0,990	139,30	99	1,0034	0,00143	0,00074	(0,0205) 0,07326	1,75295	0,566	0,564
0,020	0,980	138,50	49	1,0078	0,00337	0,00184	(0,0365) 0,09016 (0,0694)	1,62629	0,423	0,419
0,040	0,960	137,35	24	1,0203	0,00873	0,00536	0,12864	1,42824	0,268	0,262
0,060	0,940	136,35	15,66	1,0344	0,01460	0,00587	0,09192	1,33632	0,217	0,209
0,080	0,920	135,60	11,50	1,0511	0,02164	0,00704	0,08096	1,25536	0,180	0,171
0,100	0,900	134,95	9	1,0693	0,02910	0,00746	0,06714	1,18822	0,154	0,144
0,150	0,850	133,40	5,66	1,1192	0,04891	0,01981	0,11212	1,07610	0,119	0,106
0,200	0,800	131,70	4	1,1740	0,06967	0,02076	0,08304	2,99306	0,098	0,083
0,250	0,750	129,80	3	1,2342	0,09139	0,02172	0,06516	2,92790	0,084	0,068
0,300	0,700	127,00	2,33	1,2938	0,11186	0,02047	0,04769	2,87021	0,074	0,057
0,350	0,650	123,70	1,85	1,3572	0,13264	0,02078	0,03844	2,83177	0,070	0,051
0,400	0,600	119,90	1,50	1,4251	0,15384	0,02120	0,03180	2,79997	0,063	0,044
0,450	0,550	115,90	1,22	1,5028	0,17690	0,02306	0,02813	2,77184	0,059	0,039
0,500	0,500	112,2	1	1,6003	0,20420	0,02730	0,02730	2,74450	0,055	0,034

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABLEAU XIX.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTRACHLORURE DE CARBONE A 40° C.

X_A	X_B	P mm Hg	$X_A X_B$	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)} f_B$
0,000	1,000	212,34	∞	1,0000	0,0000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	211,40	199	1,0006	0,00026	0,00026	(0,0093) 0,05174	1,93891	0,869	0,868
0,010	0,990	210,60	99	1,0018	0,0008	0,0005	(0,0135) 0,05247	1,87290	0,746	0,744
0,020	0,980	209,90	49	1,0086	0,0037	0,00293	(0,0412) 0,14357	1,68811	0,488	0,484
0,040	0,960	208,40	24	1,0223	0,0095	0,00585	(0,0690) 0,14040	1,47888	0,301	0,294
0,060	0,940	206,90	15,66	1,0365	0,0155	0,00600	0,09396	1,38492	0,242	0,233
0,080	0,920	205,30	11,50	1,0509	0,0216	0,00599	0,06888	1,31604	0,207	0,197
0,100	0,900	204,00	9	1,0674	0,0283	0,00676	0,06084	1,25520	0,180	0,168
0,150	0,850	201,50	5,66	1,1164	0,0479	0,01957	0,11076	1,14444	0,139	0,124
0,200	0,800	198,80	4	1,1702	0,0682	0,02036	0,08144	1,06300	0,116	0,099
0,250	0,750	192,20	3	1,2257	0,0883	0,02010	0,06030	1,00270	0,101	0,082
0,300	0,700	190,70	2,33	1,2829	0,1082	0,01985	0,04625	2,95646	0,090	0,070
0,350	0,650	185,50	1,85	1,3439	0,1284	0,02017	0,03731	2,91914	0,083	0,062
0,400	0,600	180,00	1,50	1,4128	0,1501	0,02171	0,03265	2,88658	0,077	0,054
0,450	0,550	174,10	1,22	1,4907	0,1734	0,02331	0,02844	2,85814	0,072	0,048
0,500	0,500	167,70	1	1,5795	0,1985	0,02513	0,02513	2,83301	0,068	0,043

TABLEAU XX.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE A 10° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_A/X_B	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	47,90	∞	1,0000	0,00000	0,00000	—	—	1,000	1,000
0,005	0,995	47,82	199	1,00334	0,00145	0,00145	(0,0219) 0,28855	1,68950	0,489	0,487
0,010	0,990	47,680	99	1,00546	0,00238	0,00098	(0,0325) 0,09207	1,56489	0,367	0,365
0,020	0,980	47,450	49	1,0108	0,00467	0,00229	(0,0550) 0,11221	1,39762	0,250	0,247
0,040	0,960	46,920	24	1,0203	0,00873	0,00406	(0,0471) 0,09744	1,25307	0,179	0,175
0,060	0,940	46,440	15,66	1,0314	0,01343	0,00470	(0,0208) 0,07360	1,15867	0,144	0,139
0,080	0,920	46,100	11,50	1,0461	0,01957	0,00614	0,07061	1,08806	0,123	0,117
0,100	0,900	45,900	9	1,0647	0,02726	0,00769	0,06921	1,01885	0,104	0,097
0,150	0,850	45,580	5,66	1,1194	0,04899	0,02173	0,12299	2,89586	0,078	0,069
0,200	0,800	45,360	4	1,1837	0,07323	0,02424	0,09696	2,79890	0,063	0,053
0,250	0,750	45,140	3	1,2565	0,09916	0,02593	0,07779	2,72111	0,052	0,041
0,300	0,700	44,840	2,33	1,3373	0,12623	0,02707	0,06307	2,65804	0,045	0,033
0,350	0,650	44,500	1,85	1,4292	0,15509	0,02886	0,05339	2,60465	0,040	0,028
0,400	0,600	44,100	1,50	1,5344	0,18595	0,03086	0,04629	2,55836	0,036	0,023
0,450	0,550	43,660	1,22	1,6572	0,21942	0,03345	0,04081	2,51755	0,033	0,020
0,500	0,500	43,180	1	1,8029	0,25597	0,03655	0,03655	2,48100	0,030	0,016

ÉTUDE DE SOLUTIONS DU MÉTACRÉSOL

TABEAU XXI.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE A 20° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	77,62	∞	1,0000	0,00000	0,00000	— (0,0112)	—	1,000	1,000
0,005	0,995	77,35	199	1,0015	0,00065	0,00065	0,12935 (0,0291)	$\bar{1},85945$	0,724	0,722
0,010	0,990	77,10	99	1,0033	0,00147	0,00082	0,08118 (0,0485)	$\bar{1},74919$	0,561	0,559
0,020	0,980	76,80	49	1,0083	0,00359	0,00212	0,10388 (0,0484)	$\bar{1},59675$	0,395	0,391
0,040	0,960	76,20	24	1,0226	0,00971	0,00612	0,14688	$\bar{1},40141$	0,252	0,246
0,060	0,940	75,95	15,66	1,0409	0,01741	0,00770	0,12058	$\bar{1},28083$	0,191	0,183
0,080	0,920	75,80	11,50	1,0614	0,02588	0,00847	0,09740	$\bar{1},18343$	0,153	0,144
0,100	0,900	75,70	9	1,0836	0,03487	0,00899	0,08091	$\bar{1},10252$	0,126	0,116
0,150	0,850	77,55	5,66	1,1451	0,05885	0,02398	0,13572	$\bar{2},96680$	0,092	0,080
0,200	0,800	75,35	4	1,2134	0,08401	0,02516	0,10064	$\bar{2},86616$	0,073	0,060
0,250	0,750	75,05	3	1,2892	0,11032	0,02631	0,07893	$\bar{2},78723$	0,061	0,047
0,300	0,700	74,60	2,33	1,3730	0,13767	0,02135	0,06372	$\bar{2},72351$	0,053	0,038
0,350	0,650	74,00	1,85	1,4667	0,16633	0,02866	0,05302	$\bar{2},67049$	0,047	0,032
0,400	0,600	73,35	1,50	1,5750	0,09728	0,03096	0,04642	$\bar{2},62407$	0,042	0,026
0,450	0,550	72,65	1,22	1,7017	0,23088	0,03360	0,04099	$\bar{2},58308$	0,038	0,022
0,500	0,500	71,00	1,00	1,8500	0,26717	0,03629	0,03629	$\bar{2},54679$	0,035	0,019

TABEAU XXII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE A 30° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_B/X_A	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	120,81	∞	1,0000	0,00000	0,00000	— (0,0092)	—	1,000	1,000
0,005	0,995	120,30	199	1,0008	0,00034	0,00034	0,06766 (0,0262)	$\bar{1},92314$	0,838	0,837
0,010	0,990	119,90	99	1,0025	0,00109	0,00075	0,07425 (0,0451)	$\bar{1},82264$	0,665	0,663
0,020	0,980	119,30	49	1,0076	0,00329	0,00220	0,10780 (0,0462)	$\bar{1},66975$	0,467	0,463
0,040	0,960	118,46	24	1,0208	0,00895	0,00566	0,13584	$\bar{1},48767$	0,307	0,300
0,060	0,940	117,90	15,66	1,0382	0,01628	0,00733	0,11478	$\bar{1},37289$	0,236	0,227
0,080	0,920	117,55	11,50	1,0576	0,02431	0,00803	0,09234	$\bar{1},28055$	0,191	0,180
0,100	0,900	117,30	9	1,0788	0,03294	0,00863	0,07767	$\bar{1},20288$	0,159	0,147
0,150	0,850	116,90	5,66	1,1383	0,05626	0,02332	0,13199	$\bar{1},07089$	0,118	0,103
0,200	0,800	116,45	4	1,2048	0,08092	0,02466	0,09864	$\bar{2},97225$	0,094	0,078
0,250	0,750	115,96	3	1,2796	0,10707	0,02615	0,07845	$\bar{2},89380$	0,078	0,061
0,300	0,700	115,30	2,33	1,3634	0,13462	0,02755	0,06419	$\bar{2},82971$	0,067	0,049
0,350	0,650	114,40	1,85	1,4568	0,16340	0,02878	0,05324	$\bar{2},77647$	0,060	0,041
0,400	0,600	113,20	1,50	1,5616	0,19357	0,03017	0,04525	$\bar{2},73122$	0,054	0,034
0,450	0,550	111,80	1,22	1,6825	0,22595	0,03298	0,03956	$\bar{2},69166$	0,049	0,029
0,500	0,500	110,00	1	1,8210	0,26031	0,03436	0,03436	$\bar{2},65730$	0,045	0,025

TABLEAU XXIII.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-CYCLOHEXANE A 40° C.

X_A	X_B	P mm Hg	X_A/X_B	f_B	$\log f_B$	$\Delta \log f_B$	$-\Delta \log f_A$	$\log f_{(A)}$	$f_{(A)}$	$f_{(A)}/f_B$
0,000	1,000	183,70	∞	1,0000	0,00000	0,00000	— (0,0105)	—	1,000	1,000
0,005	0,995	182,85	199	1,0037	0,00017	0,00017	0,03383 (0,0145)	1,95562	0,903	0,902
0,010	0,990	182,50	99	1,0016	0,00069	0,00052	0,05148 (0,0426)	1,88859	0,776	0,775
0,020	0,980	181,15	49	1,0062	0,00268	0,00199	0,09751 (0,0489)	1,74944	0,562	0,558
0,040	0,960	180,05	24	1,0209	0,00899	0,00631	0,15144	1,55536	0,359	0,351
0,060	0,940	179,40	15,66	1,0389	0,01658	0,00759	0,11886	1,43650	0,273	0,262
0,080	0,920	179,00	11,50	1,0591	0,02494	0,00836	0,09614	1,34036	0,219	0,206
0,100	0,900	178,65	9	1,0805	0,03362	0,00868	0,07812	1,26224	0,183	0,169
0,150	0,850	177,80	5,66	1,1386	0,05637	0,02275	0,12876	1,13348	0,136	0,119
0,200	0,800	176,90	4	1,2037	0,08052	0,02415	0,09660	1,03688	0,109	0,096
0,250	0,750	175,75	3	1,2756	0,10571	0,02519	0,07557	0,96131	0,091	0,071
0,300	0,700	174,40	2,33	1,3562	0,13233	0,02662	0,06202	0,89929	0,079	0,058
0,350	0,650	172,85	1,85	1,4475	0,16062	0,02829	0,05233	0,84696	0,070	0,048
0,400	0,600	171,00	1,50	1,5514	0,19073	0,03011	0,04516	0,80180	0,063	0,040
0,450	0,550	168,90	1,22	1,6716	0,22316	0,03243	0,03956	0,76224	0,058	0,034
0,500	0,500	166,40	1	1,8116	0,25805	0,03489	0,03489	0,72735	0,053	0,029

COMPARAISON DES RÉSULTATS THERMODYNAMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

En spectroscopie, les titres des solutions sont exprimés en molécules-grammes par litre, tandis qu'en thermodynamique il est d'usage de les exprimer en fractions molaires. Donc, pour pouvoir effectuer la comparaison des résultats thermodynamiques et spectroscopiques, il est nécessaire de calculer les fractions molaires à partir des comparaisons volumétriques.

La formule :

$$X_A = \frac{V_B}{1000 - V_A + V_B} \cdot C_A$$

permet de calculer les fractions molaires X_A à partir de concentrations C_A en moles par litre, où :

V_A : le volume moléculaire du constituant A en centimètres cubes ;

V_B : le volume moléculaire du constituant B en centimètres cubes ;

C_A : la concentration en moles par litre de A ;

X_A : la fraction molaire de A.

Cette formule est valable dans le cas des solutions parfaites.

Cette comparaison et cette formule s'entendent à une température donnée.

En appliquant cette formule, il sera alors possible de comparer les résultats spectroscopiques et thermodynamiques et de s'assurer de la validité de la formule :

$$\frac{f_A}{f_B} = \frac{C_A}{C_B} = \alpha$$

La thermodynamique fournit la valeur du rapport des coefficients d'activité $\frac{f_A}{f_B}$.

Notre choix d'un système de référence dissymétrique, tel que $\frac{f_A}{f_B} = 1$ quand $X_A = 0$, permet une comparaison immédiate avec les coefficients α de la spectroscopie ($\alpha = 1$ quand $X_A = 0$).

Nous donnons maintenant les résultats obtenus sous forme de tableaux.

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE A 20° C (TURCK).

$C_A = \text{moles/l}$	X_A	$C_A/C_B = \alpha$	$f_A/f_B = \alpha$	$C_A = \text{moles/l}$	X_A	$C_A/C_B = \alpha$	$f_A/f_B = \alpha$
0,000 ₀	0,000 ₀	1,00 ₀	1,00 ₀	2,285 ₀	0,256 ₀	0,11 ₆	0,06 ₀
0,030 ₁		0,93 ₈		2,997 ₀		0,09 ₄	
0,054 ₅		0,89 ₃		3,035 ₈	0,305 ₆	0,09 ₃	0,05 ₂
0,093 ₀		0,81 ₈			0,423 ₀		0,03 ₅
0,187 ₀	0,020 ₇	0,68 ₅	0,34 ₅	4,586 ₀	0,434 ₆	0,06 ₆	0,03 ₄
0,375 ₈	0,047 ₀	0,47 ₀	0,23 ₂		0,491 ₀		0,03 ₁
0,764 ₇	0,072 ₀	0,30 ₇	0,17 ₃		0,535 ₀		0,02 ₉
1,517 ₆	0,153 ₇	0,16 ₆	0,09 ₀	5,792 ₀	0,536 ₀	0,06 ₀	0,02 ₈
	0,159 ₂		0,08 ₈				

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 30° C.

$C_A = \text{moles/l}$	X_A	$C_A/C_B = \alpha$	$f_A/f_B = \alpha$
0,000 ₀	0,000 ₀	1,00 ₀	1,00 ₀
0,030 ₁		0,93 ₈	
0,054 ₅		0,89 ₅	
0,093 ₀		0,82 ₇	
0,187 ₀	0,020 ₇	0,69 ₉	0,40 ₅
0,375 ₈	0,047 ₀	0,51 ₆	0,26 ₃
0,764 ₇	0,072 ₀	0,32 ₄	0,18 ₈
	0,084 ₀		0,17 ₂
1,517 ₆	0,153 ₇	0,19 ₂	0,09 ₇
	0,159 ₂		0,09 ₅
2,285 ₀	0,256 ₀	0,13 ₃	0,06 ₇
2,997 ₀	0,305 ₆	0,11 ₀	0,05 ₇
3,035 ₈		0,10 ₉	
	0,423 ₀		0,04 ₂
4,586 ₀	0,434 ₆	0,08 ₂	0,04 ₀
	0,491 ₀		0,03 ₅
	0,535 ₀		0,03 ₃
5,792 ₂	0,536 ₀	0,06 ₉	0,03 ₂

SYSTÈME MÉTACRÉSOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE ISOTHERME A 40° C.

$C_A = \text{moles/l}$	X_A	$X_A/C_B = \alpha$	$f_A/f_B = \alpha$
0,000 ₀	0,000 ₀	1,00 ₀	1,00 ₀
0,030 ₁		0,93 ₈	
0,054 ₅		0,89 ₅	
0,093 ₀		0,83 ₁	
0,187 ₀	0,020 ₇	0,70 ₉	0,54 ₇
0,375 ₈	0,047 ₀	0,54 ₁	0,37 ₈
0,764 ₇	0,072 ₀	0,34 ₆	0,28 ₅
	0,084 ₀		0,26 ₁
1,517 ₆	0,153 ₇	0,22 ₂	0,15 ₂
	0,159 ₂		0,14 ₉
2,285 ₀	0,256 ₀	0,15 ₉	0,09 ₆
2,997 ₀	0,305 ₆	0,13 ₁	0,07 ₆
3,035 ₈		0,13 ₀	
	0,423 ₀		0,04 ₈
4,586 ₀	0,434 ₆	0,09 ₂	0,04 ₇
	0,491 ₀		0,04 ₄
	0,535 ₀		0,04 ₁
5,792 ₂	0,536 ₀	0,07 ₇	0,04 ₀

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Nous avons fait des mesures tonométriques sur des solutions de métacrésol dans différents solvants tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et cyclohexane.

Notre étude spectroscopique n'a porté que sur le système métacrésol-tétrachlorure de carbone.

1) L'étude thermodynamique des systèmes métacrésol-cyclohexane et métacrésol-tétrachlorure de carbone a été effectuée aux températures 10, 20, 30 et 40° C et métacrésol-sulfure de carbone n'a été étudié qu'à 20° C (la tension de vapeur du sulfure de carbone à plus haute température nécessite un thermostat de grande taille dont nous ne disposons pas).

Nous avons amélioré l'appareil de mesure des tensions de vapeur afin d'obtenir une plus grande pureté des corps au moment précis de l'emploi en distillant une deuxième fois les produits dans l'appareil lui-même.

Nous avons utilisé un manomètre à plusieurs branches (3), (4), ce qui diminue l'erreur sur la tension de vapeur du solvant pur et diminue de façon appréciable la durée de la manipulation.

Nous nous sommes attaché à calculer les coefficients qui correspondent, d'une part, au rapport des coefficients d'activité $\frac{f_{(A)}}{f_B}$ thermodynamique et, d'autre part, au pourcentage des monomolécules $\frac{C_A}{C_A}$, par l'étude spectroscopique des solutions. Dans le cas du calcul de α , rapport des coefficients d'activité, nous avons envisagé les méthodes de calculs présentées par D. BONO, I. PRIGOGINE et Ch. G. BOISSONNAS, qui sont basées sur la relation de DUHEM-MARGULES.

Nous avons présenté les difficultés relatives à nos systèmes et nous en avons déduit la méthode la plus utilisable dans notre cas particulier.

Nous avons choisi la méthode suivie par D. BONO qui convient aux systèmes dans lesquels l'un des deux constituants n'est pas volatil, ce qui est précisément notre cas.

Cette méthode, comme nous l'avons dit, est basée sur la relation de DUHEM-MARGULES présentée sous une forme différentielle :

$$\Delta \log f_A = - \frac{X_B}{X_A} \Delta \log f_B$$

Cette formule de présentation entraîne certaines difficultés ; en effet elle amplifie en quelque sorte les erreurs. Ceci est surtout sensible dans le cas des solutions très diluées. Une faible erreur sur $\Delta \log f_B$ entraîne une grande erreur sur $\Delta \log f_A$, car $\Delta \log f_B$ est multiplié par $\frac{X_B}{X_A}$, facteur qui tend vers l'infini quand la concentration en corps A tend vers zéro.

De plus, étant donné que nous procédons par accroissements finis, ces erreurs s'ajoutent ; aussi, pour les solutions concentrées, de gros écarts sont observés.

Nous avons illustré ceci par un exemple précis avec le système métacrésol-tétrachlorure de carbone à 20° C.

Nous avons montré que le choix de la valeur du premier intervalle joue beaucoup sur les valeurs de α des solutions très concentrées. Nous avons aussi indiqué la nécessité de faire une intégration graphique.

Le calcul d'erreur effectué sur ces résultats nous a montré l'influence du volume mort des manomètres sur le détitrage, ainsi que l'influence de la correction de hauteur manométrique.

Nous avons ainsi trouvé une méthode d'interprétation de nos résultats et un mode de calcul de α le plus exact possible. Dans le cas particulier de nos systèmes à un constituant non volatil, nous pouvons dire que nos résultats thermodynamiques rendent compte avec précision des phénomènes observés.

Les trois systèmes étudiés présentent des écarts positifs à la loi de RAOULT.

Notre étude de ces systèmes en fonction de la température nous permet de dire que les solutions de métacrésol dans les solvants tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et cyclohexane tendent à se rapprocher de l'idéalité quand la température augmente.

2) En spectroscopie nous avons étudié les système métacrésol-tétrachlorure de carbone à différentes températures.

Pour étudier l'association de ce système nous avons utilisé deux appareils Beckmann D. U. et Turck à réseau.

L'appareil Beckmann dans l'infrarouge est à la limite de sa sensibilité; aussi nous avons comparé les résultats qu'il nous indique à ceux obtenus avec l'appareil Turck.

Les valeurs de la densité optique obtenues avec le Turck sont plus élevées que celles obtenues avec le Beckmann; il est remarquable que les spectres relatifs aux solutions de concentrations moyennes présentent le même profil de trois bandes successives.

Quelques auteurs (D. BONO et CICCONE) ont étudié le même système; les valeurs qu'ils ont publiées correspondent bien à celles que nous avons trouvées à l'aide de l'appareil Turck. Une étude quantitative de ces résultats nous a permis d'obtenir les courbes représentatives des variations $\alpha = f(c_A)$ aux différentes températures.

L'étude de l'influence de la température sur l'association nous a montré qu'à une élévation de la température correspond une augmentation de la bande fine et intense monomoléculaire au détriment de la large bande composée de deux bandes polymoléculaires.

On peut dire que la température tend à dissocier les complexes d'ordre élevé en complexes moins importants ou en monomolécules.

La concentration a un effet direct sur l'association, l'intensité de la bande double polymoléculaire croît beaucoup plus rapidement avec la concentration que la bande monomoléculaire et finalement, pour le métacrésol pur, seule la bande polymoléculaire est visible.

Pour apprécier l'état d'association du système métacrésol-tétrachlorure de carbone nous avons comparé la courbe du coefficient d'activité $\alpha = f(c_A)$ de ces solutions, à la température de 20° C, avec la courbe $\alpha = f(c_A)$ du coefficient d'activité de : alcool méthylique, alcool éthylique, butanol, phénol, orto et paracrésol et les xylénols-1-2-4 et 1-2-6 dans le même solvant respectivement étudiés par HOFFMANN, PRIGOGINE, MECKE et BONO.

De cette comparaison nous avons tiré les conclusions suivantes :

Le classement par ordre d'association décroissante des différents produits hydroxylés étudiés ces dernières années se présente sous la forme suivante :

alcool méthylique
alcool éthylique
phénol
métacrésol
paracrésol
butanol
xylénol-1-2-4
orthocrésol
xylénol-1-2-6

D'après ce tableau nous remarquons que :

Le xylénol 1-2-6 est le moins associé de tous, par suite de l'encombrement stérique des deux radicaux méthyle occupant deux positions ortho par rapport à l'hydroxyle.

L'orthocrésol est sensiblement moins associé que le xylénol-1-2-4 qui cependant a la position ortho de l'hydroxyle occupée par un groupement méthyle.

Le métacrésol et le phénol sont légèrement plus associés que le paracrésol.

Tous les phénols sont nettement moins associés que les alcools méthylique et éthylique du fait de la présence dans leur molécule d'un noyau benzénique.

Tous ces résultats sont cohérents entre eux, compte tenu de la configuration spatiale de ces différents corps.

Le métacrésol qui a été l'objet de notre étude, se place entre les alcools aliphatiques légers et le butanol. Ceci correspond bien à l'idée que l'on pouvait se faire de son état d'association interprétant son encombrement stérique.

3) Nous avons comparé les valeurs du rapport des coefficients d'activité thermodynamique et spectroscopique.

La concordance est bonne jusqu'à une concentration de 0,25 % en produit hydroxylé. Au-delà de cette concentration, des écarts faibles apparaissent ; il est cependant difficile de savoir, du fait de leur faible importance, s'ils sont systématiques ou simplement introduits par l'approximation des mesures.

Il est cependant remarquable qu'ils soient toujours de même sens. Les valeurs spectroscopiques sont supérieures aux valeurs thermodynamiques :

$$\alpha = \frac{C_A}{C_A} \left/ \frac{f_{(A)}}{f_B} \right.$$

La même remarque fut faite par I. PRIGOGINE et D. BONO. D'après ces auteurs, la plus grande part des écarts aux lois des solutions parfaites présentés par les phénols peut être mise sur le compte de l'association intermoléculaire.

Manuscrit reçu en juillet 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LECOMTE (J.). — Spectroscopie dans l'infrarouge. Collection *Handbuch der Physik*, vol. XXVI. Springer Verlag. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958, 244.
- (2) CARDINAUD (R.). — Thèse, 1959.
- (3) GORDY (W.) et NIELSON (A. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 12-16.
- (4) ERRERA (J.) et SACK (H.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 728.
- (5) DAVIS (M. M.). — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 247-249.
- (6) MECKE (R.). — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161-171.
- (7) FOX (J. J.) et MARTIN (A. E.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 897.
- (8) OSWALD (F. G.). — *Disc.*, 1950, Freiburg. I. Br.
- (9) COGGESHALL (N. D.) et SAIER (W. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5414.
- (10) PRIGOGINE (I.) et DESMYTER (A.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1137.
- (11) SMITH (F. A.) et CREITZ (R. C.). — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1951, **46**, 145.
- (12) MASAMISHI. Tsuboi. — *J. Chem. Soc. Japon. Pure. Chem.*, 1951, **72**, 146-149.
- (13) HIROSHI. Tsubomura. — *J. Chem. Soc. Japon. Pure Chem.*, 1952, **73**, 841-843.
- (14) BARCHEWITZ (P.). — *Compt. rend.*, 1952, **237**, 237-238.
- (15) LÜTTKE (W.) et MARSEN (H.). — *Z. Elektrochem.*, 1953, **73**, 680-689.
- (16) PASSÉRINI (R.). — *Bull. Sci. Fac. Chem. ind.*, 1954, **12**, 71-74.
- (17) HUET (J.), PHILIPPE (R.) et BONO (D.). — *Bull. Soc. Chem. Belge*, 1953, **62**, 436.
- (18) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, 1956, **1**, 588.
- (19) ENS (A.) et MURRAY (F. E.). — *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 170-175.
- (20) MECKE (R.). — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 161-171.
- (21) PRIGOGINE (I.). — *Mem. Ac. Roy. Belge Clas. Soc.*, 1943, **20**, 2.
- (22) FRERI (Maria). — *Gaz. Chim. Ital.*, 1952, **82**, 602.
- (23) BRAUDE (E. A.). — *Nature*, 1945, **155**, 753.
- (24) STRONG (F. C.). — *Appl. Spectroscopy*, 1953, **7**, n° 1, 12.
- (25) MECKE et LEY (R.). — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **111**, 358.
- (26) HENRI (V.). — *Études de Photochimie*, Gauthier-Villars. Paris, 1919.
- (27) BONINO. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1926, **56**, 296.
- (28) SCHAEFER (H.) et MATOSSI. — *Das Ultrarote Spektrum*. Springer. Berlin, 1930, 281.
- (29) ANZI (S.). — *Compt. rend. Accad. Ital.*, 1940, **7**, 1, 359.
- (30) WENIGER (P.). — *Phys. Rev.*, 1910, **31**, 388.
- (31) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, 1956, **1**, 588.
- (32) FOX (J. J.) et MARTIN (A. E.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 162**, 410.
- (33) FOX (J. J.) et MARTIN (A. E.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A 167**, 257.
- (34) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, 1956, **1**, 588.
- (35) ERRERA (J.) et MOLLET (P.). — *Nature*, 1946, **138**, 382.

- (36) FREYMAN (R.). — *Ann. Phys.*, Paris, 1933, **20**, 243-345.
- (37) BADGER (R. M.) et BAUER (S. H.). — *J. Chem. Phys.*, 1936, **5**, 839.
- (38) ERRERA (J.) et HELVETIA. — *Chem. Acta*, 1936, **20**, 137.
- (39) PRIGOGINE (I.). — *Mem. Ac. Roy. Belge Clas. Soc.*, 1943, **20**, fasc. 2.
- (40) GOBEAN (A.). — *Z. Phys. Chem.*, 1937, **B 36**, 45.
- (41) SMITH (F. A.) et CREITZ (R.). — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1951, **46**, 145.
- (42) PRIGOGINE (I.). — Thèse. Bruxelles, 1943.
- (43) FOX (J. J.) et MARTIN (A. E.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A 167**, 257.
- (44) LECOMTE (J.). — Spectroscopie dans l'infrarouge. Collection *Handbuch der Physik*, vol. XXVI. Springer Verlag. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958, 471.
- (45) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, 1956, **1**, 588.
- (46) CICCONE (A.). — *Pise. Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 373-374.
- (47) COBURN (W. C. Jr) et GRUNWALD (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1318.
- (48) LIDDEL (V.) et BECKER (E. D.). — *Spect. Acta*, 1957, **10**, 70-80.
- (49) HOFFMANN (E. V.). — *Z. Phys. Chem.*, 1943, **53**, 179.
- (50) CARDINAUD (R.). — Thèse, 1959.
- (51) PRIGOGINE (I.). — *Mem. Ac. Roy. Belge Clas. Soc.*, 1943, **20**, fasc. 2.
- (52) FOX (J. J.) et MARTIN (A. E.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 162**, 419.
- (53) MECKE (R.) et KEMPTER. — *Nat.*, 1939, **27**, 585.
- (54) COGGESHALL (N. D.) et SAIER (W. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5418.
- (55) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, 1956, **1**, 588.
- (56) MARGULES (M.). — *Sitzungsber. Akad. Wien*, 1895, (II), **104**, 1243.
- (57) BONO (D.). — *Annales de Chimie*, **1**, 588 (956).
- (58) CICCONE (A.). — (Univ. Pisa, Itali). *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 373-374.
- (59) WEISSENBERGER (G.), SCHUSTER (K.) et SCHULER. — *Mon. für. Chem.*, 1924, **45**, 425.
- (60) PRIGOGINE (I.). — *Mem. Ac. Roy. Belge Clas. Soc.*, 1943, **20**, fasc. 2.
- (61) DUHEM (P.). — *Compt. rend.*, 1886, **102**, 1449.
- (62) BOISSONNAS (Ch. G.). — *Helv. Chem. Acta*, 1939, **22**, 541.
- (63) BEATTY (J. A.) et CALLINGAERT (L.). — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 904.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RÉACTEURS A URANIUM

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 avril 1959

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

